

C₃ : ACIDES CARBOXILIQUES ET DERIVES

I. Généralités :

1. Définition :

Les acides carboxyliques sont des composés organiques renfermant dans leur molécule le groupe caractéristique **COOH** appelé groupe carboxyle. Leur formule générale est **C_nH_{2n}O₂** ou **R-COOH** avec **R-** est un groupe alkyle ou aryle ou même une chaîne carbonée insaturée. **L'atome de carbone du groupe caractéristique est le carbone fonctionnel.**

Certains composés possèdent plusieurs groupes carboxyles : **ce sont des polyacides.**

2. Nomenclature :

Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant le « **e** » final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison « **oïque** » en le faisant précéder du mot **acide**.

Lorsque la chaîne carbonée est ramifiée, la chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe carboxyle ; elle est numérotée à partir du carbone fonctionnel.

Exemples :

Formules semi-développées	Noms
	Acide 3-mthylbutanoïque
	Acide 2,2,3-triméthylpentanoïque

Remarque : certaines molécules d'acide carboxylique ont des noms usuels.

Formules semi-développées	Noms
	Acide acétique (acide éthanoïque)
	Acide formique (acide méthanoïque)
	Acide benzoïque (acide benzène carboxylique)
	Acide malonique (acide propan-1,3-dioïque)



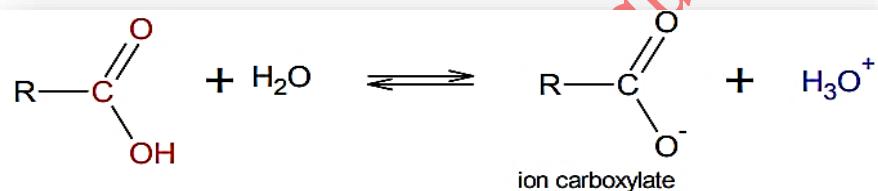
3. Obtention :

On peut obtenir les acides carboxyliques par une oxydation ménagée des alcools primaires (avec passage à l'aldéhyde).

II. Propriétés chimiques :

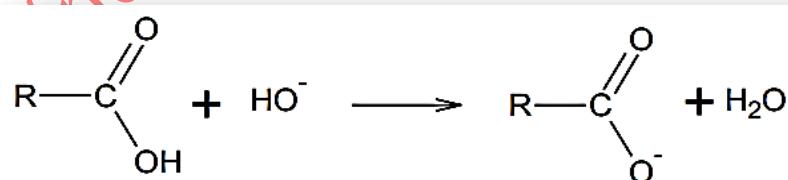
1. Propriétés acides :

☒ Les acides carboxyliques s'ionisent partiellement dans l'eau selon l'équation :



Cette réaction n'est pas totale, elle est limitée par une réaction inverse : on dit que les acides carboxyliques sont des acides faibles.

☒ Les solutions aqueuses d'acides carboxyliques peuvent être dosées par des solutions aqueuses basiques telles que **NaOH**, **KOH**, **Ca(OH)₂** selon l'équation :

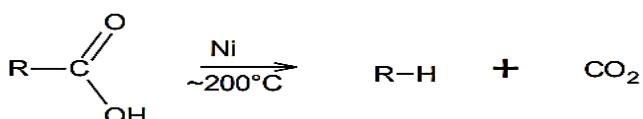


$$\text{A l'équivalence : } \frac{n(\text{RCOOH})_i}{1} = \frac{n(\text{OH}^-)_E}{1} \Rightarrow C_A V_A = C_B V_{BE}$$

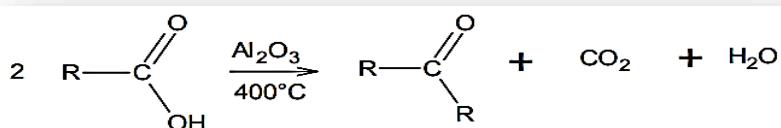
2. Décarboxylation :

Les acides carboxyliques peuvent par chauffage dans certaines conditions chimiques conduire à une perte d'une molécule de CO₂.

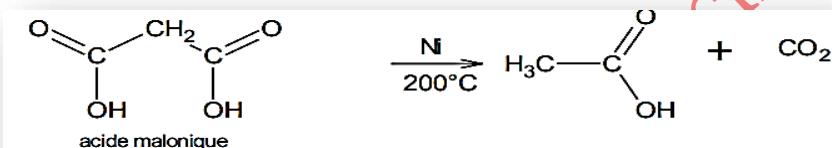
En présence de nickel vers 200 °C, les acides carboxyliques conduisent à la formation d'un alkyle ou aryle.



En présence d'alumine vers les 400 °C, on obtient la formation d'une cétone selon l'équation suivante :



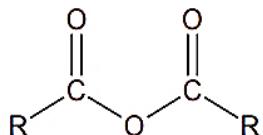
Cas particulier de l'acide malonique :



Remarquer que l'acide malonique a subi qu'une seule décarboxylation

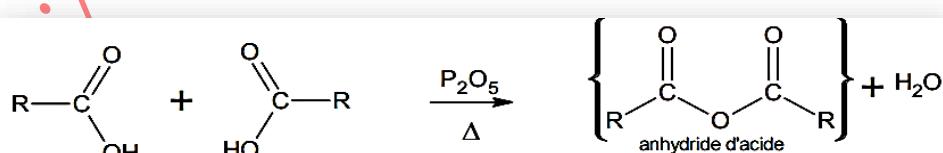
3. Obtention des anhydrides d'acide :

Par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acides carboxyliques on obtient une molécule d'anhydride d'acide de formule :

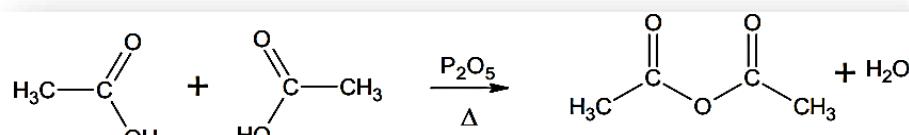


3.1. Déshydratation intermoléculaire :

En chauffant une solution d'acide carboxylique en présence de P_2O_5 (pentaoxyde de diposphore) ou P_4O_{10} (décaoxyde de téraphosphore) on obtient un anhydride d'acide et de l'eau selon l'équation :

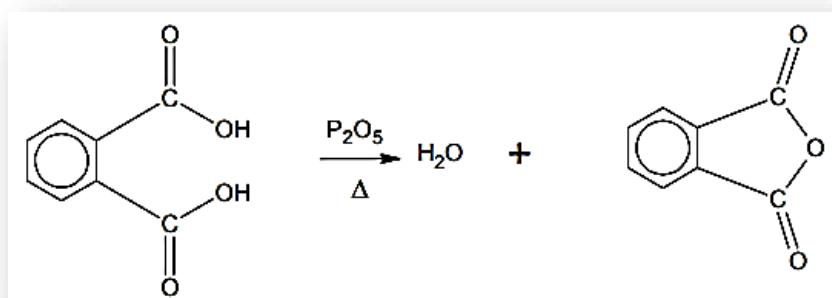


Exemple :

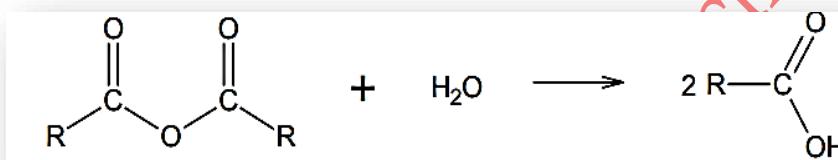


3.2. Déshydratation intramoléculaire :

La déshydratation intermoléculaire est valable pour les acides. Elle consiste en l'élimination d'une molécule d'eau dans la molécule de diacide.



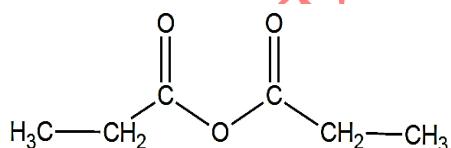
Remarque : l'hydrolyse d'un anhydride donne deux acides carboxyliques



3.3. Nomenclature :

Le nom d'un anhydride d'acide s'obtient en remplaçant le terme « **acide** » du nom de l'acide carboxylique correspondant par le terme « **anhydride** ».

Exemples :



Anhydride propanoïque

Remarque : il existe des anhydrides d'acide mixtes c'est-à-dire des anhydrides d'acide dont les deux chaînes carbonées sont différentes.

Formules semi-développées	Noms
<p>The diagram shows the semi-developped formula of ethanoic anhydride butanoic anhydride. It features a five-membered anhydride ring. One carbon atom is bonded to a methyl group (H_3C) and a carbonyl group ($\text{C}(=\text{O})$). The other carbon atom is bonded to a carbonyl group ($\text{C}(=\text{O})$) and a butyl group ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).</p>	Anhydride éthanoïque butanoïque
<p>The diagram shows the semi-developped formula of ethanoic anhydride 2-methylpropanoic anhydride. It features a five-membered anhydride ring. One carbon atom is bonded to a methyl group (H_3C) and a carbonyl group ($\text{C}(=\text{O})$). The other carbon atom is bonded to a carbonyl group ($\text{C}(=\text{O})$) and a 2-methylpropyl group ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$).</p>	Anhydride éthanoïque 2-méthylpropanoïque

4. Obtention des chlorures d'acyle :

Formellement on passe d'une molécule d'acide carboxylique à une molécule de chlorure d'acyle en remplaçant le groupe **-OH** de l'acide carboxylique par un atome de chlore : RCOCl

Le groupe caractéristique d'un chlorure d'acyle est :

4.1. Nomenclature :

Le nom d'un chlorure d'acyle s'obtient par suppression du mot « **acide** » du nom de l'acide carboxylique correspondant que l'on remplace par le terme « **chlorure de** » ; et remplacement de la terminaison « **oïque** » par la terminaison « **oyle** ».

La chaîne principale est toujours numérotée à partir du carbone fonctionnel.

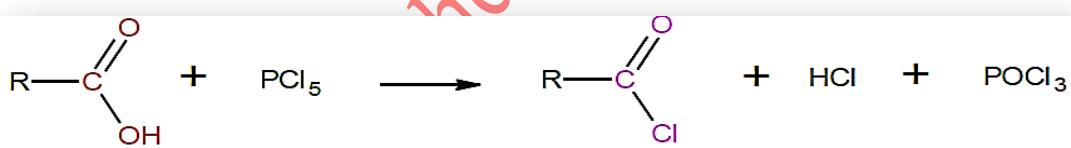
Exemples :

Formules semi-développées	Noms
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	Chlorure d'éthanoyle
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Chlorure de 3-méthylbutanoyle

5. Préparation :

Le passage de l'acide carboxylique au chlorure d'acyle peut se faire suivant trois méthodes :

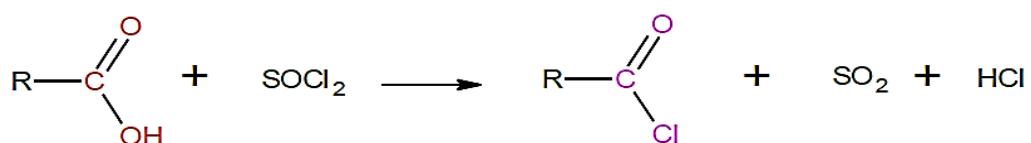
☒ Par action du PCl_5 (pentachlorure de phosphore)



☒ Par action du PCl_3 (trichlorure de phosphore)



☒ Par action du SOCl_2 (chlorure de thionyle)



Cette dernière méthode est préférable puisque les produits secondaires formés sont gazeux et se dégagent au fur et à mesure de leur formation.

Les chlorure d'acyle sont très réactifs d'où leur grande utilisation en synthèse chimique. Ils réagissent rapidement avec l'eau pour donner l'acide carboxylique correspondant.



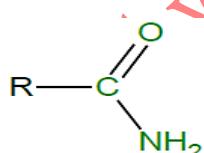
Cette réaction est exothermique.

6. Passage à l'amide :

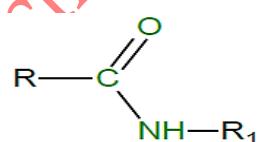
6.1. Formules générales :

Formellement on obtient une amide en remplaçant le groupe -OH de l'acide carboxylique par l'un des groupes suivants : $-\text{NH}_2$; $\text{R}-\text{NH}-$; $\text{R}-\text{N}-\text{R}_1$, on obtient ainsi trois types d'amide.

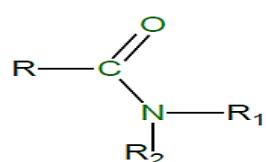
☒ Les amides non substitués à l'atome d'azote :



☒ Les amides monosubstitués à l'atome d'azote :

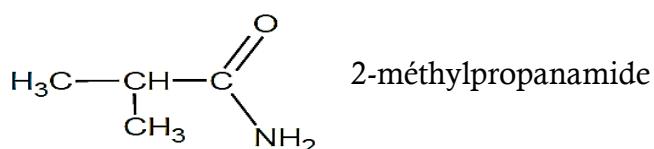


☒ Les amides disubstitués à l'atome d'azote :

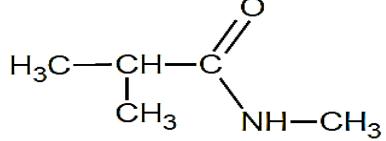
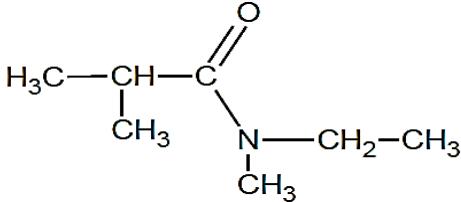


6.2. Nomenclature :

☒ Amides non substitués : on obtient le nom par suppression du mot « **acide** » du nom de l'acide carboxylique correspondant et remplacement de la terminaison « oïque » par la terminaison « **amide** ».

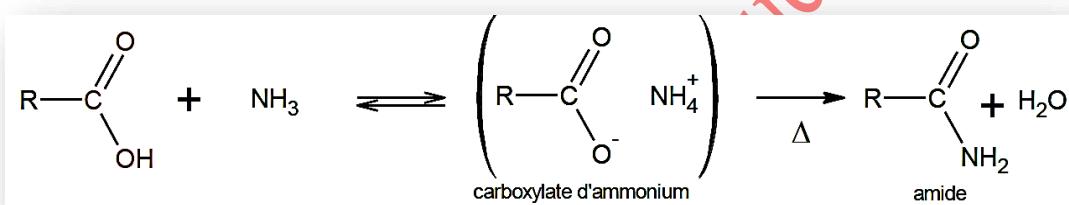


☒ Amides substitués : les groupes alkyles ou aryles liés à l'atome d'azote sont précédé de la lettre N et cités avant le nom de l'amide non substitué de même chaîne principale.

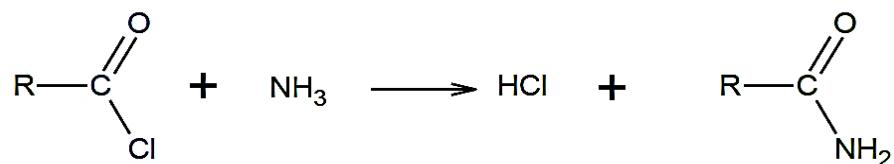
Formules semi-développées	Noms
	N-méthyl-2-méthylpropanamide
	N-éthyl-N-méthyl-2-méthylpropanamide

6.3. Préparation :

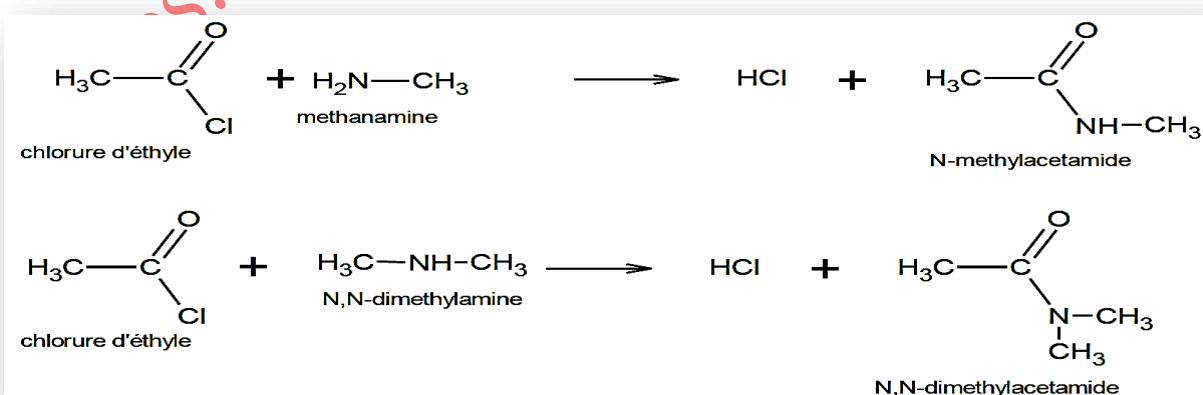
☒ Par action de l'ammoniac sur un acide carboxylique :



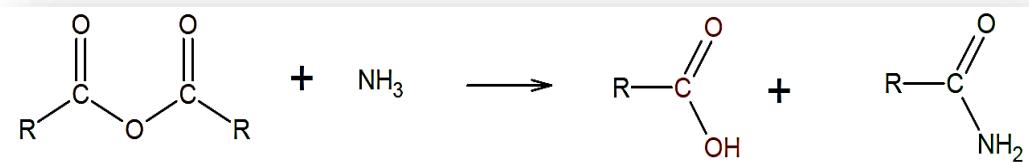
☒ Par action de l'ammoniac sur le chlorure d'acyle :



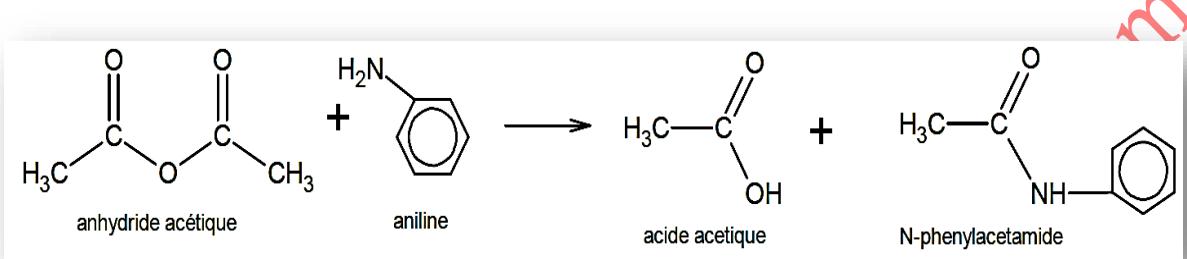
Pour obtenir un amide substitué on utilise à la place de l'ammoniac une amine primaire ou secondaire :



☒ Action de l'ammoniac sur l'anhydride d'acide :



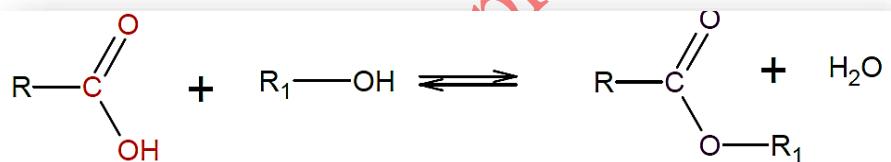
Exemple :



III. Estérification :

1. Estérification directe :

C'est l'action d'un acide carboxylique sur un alcool, on obtient un ester et de l'eau.



Cette réaction est lente, elle est limitée par une réaction inverse appelée réaction d'hydrolyse. Ces deux réactions (estérification et hydrolyse) sont inverses l'une de l'autre et se déroule simultanément en se compensant parfaitement au bout d'un certain temps : on dit qu'on a atteint l'équilibre chimique d'estérification – hydrolyse. L'état final est le même que l'on parte d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool ou d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau. A l'état final les quatre constituants coexistent dans le milieu : on a un état d'équilibre chimique.

	R-COOH	+	R ₁ -OH	\rightleftharpoons	R-COOR ₁	+	H ₂ O
t ₀	n		n		0		0
t _f	$\frac{n}{3}$		$\frac{n}{3}$		$\frac{2n}{3}$		$\frac{2n}{3}$

On détermine ainsi une grandeur caractéristique de cette réaction : la constante d'estérification K_E .

$$K_E = \frac{n(\text{ester})_{\text{éq}} \cdot n(\text{eau})_{\text{éq}}}{n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot n(\text{alcool})_{\text{éq}}} = \frac{\frac{2n}{3} \times \frac{2n}{3}}{\frac{n}{3} \times \frac{n}{3}} = 4$$

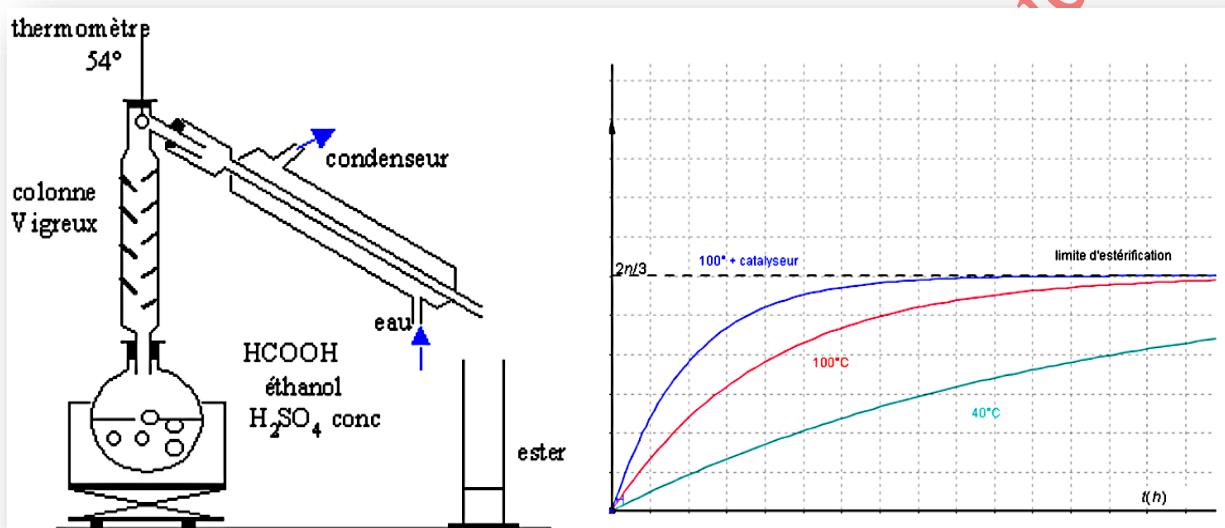
K_E ne dépend que de la température.

2. Exemple de réaction d'estéification :

Considérons la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. L'étude de l'influence d'un catalyseur et de la température étant effectuée, on obtient la courbe ci-dessous.

La courbe montre l'évolution du nombre de moles d'ester formé au cours du temps.

- ☒ La limite d'estéification est indépendante de la température. L'élévation de la température accroît seulement la vitesse de la réaction.
- ☒ La présence d'un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement la limite d'estéification, mais ne la modifie pas.



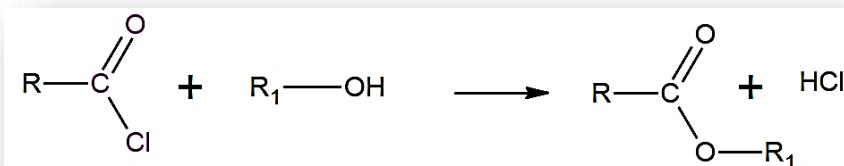
- ☒ Pour améliorer un rendement on peut :

- Introduire l'un des réactifs en excès
- Extraire l'ester ou l'eau au fur et à mesure de leur formation.
- Influence de la nature des réactifs : le taux d'avancement (rapport entre le nombre des moles dissociés sur le nombre de moles initial) de l'estéification ne dépend pratiquement pas de la nature de l'acide utilisé. Par contre la classe de l'alcool est déterminante comme le montre les valeurs indicatives concernant un mélange équimolaire d'acide et d'alcool donné dans le tableau ci-dessous :

Classes	Rendement
Alcool primaire	67 %
Alcool secondaire	60 %
Alcool tertiaire	5 %

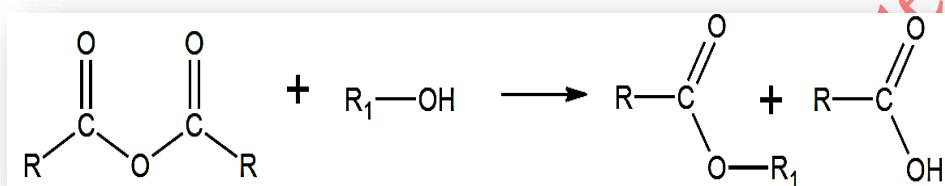
3. Estéification indirecte :

3.1. A partir d'un chlorure d'acyle :



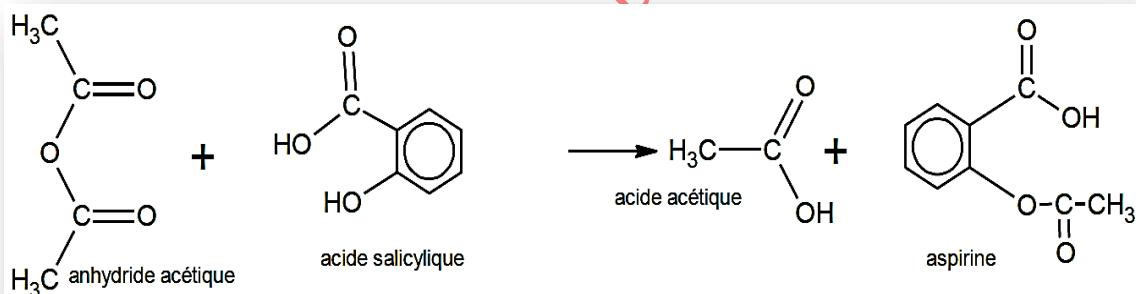
Cette réaction est rapide et totale.

3.2. A partir d'un anhydride d'acide :



Cette réaction est lente mais totale

Exemple : Synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique)

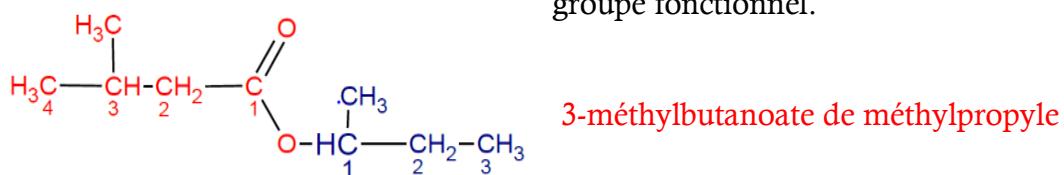


4. Nomenclature :

Le nom d'un ester comporte deux termes :

- ☒ Le premier, avec la terminaison « **oate** », désigne la chaîne principale provenant de l'acide carboxylique **R-COOH**
- ☒ Le second, avec la terminaison « **yle** », est le nom du groupe alkyle présent dans l'alcool **R₁-OH**

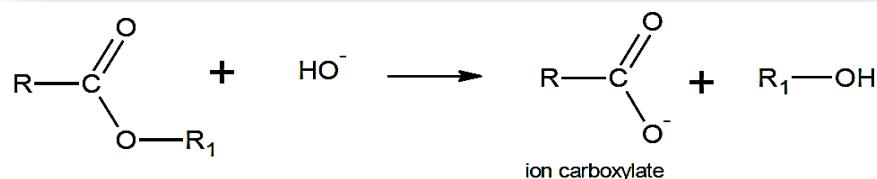
Ces deux chaînes carbonées, chaîne principale et groupe alkyle, sont numérotées à partir du groupe fonctionnel.



5. Importance des esters :

5.1. Réaction de saponification d'un ester :

C'est l'action des ions HO^- (ion hydroxyde) sur un ester, elle donne un ion carboxyle et un alcool suivant la réaction :

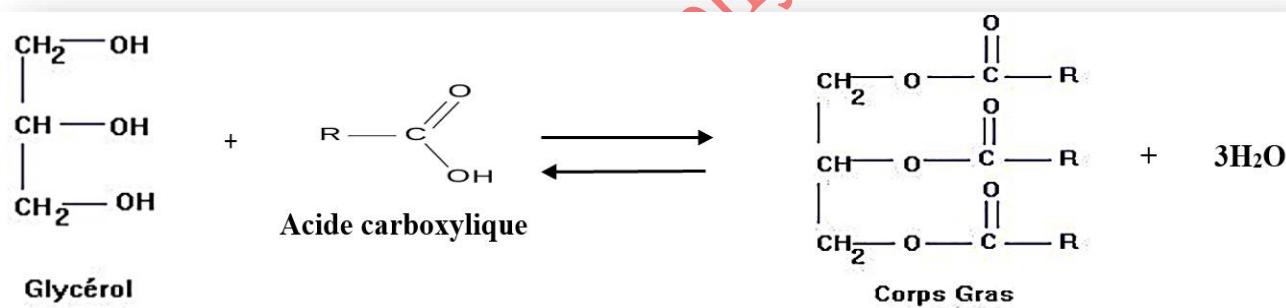


Cette réaction est lente mais totale, c'est la réaction de saponification.

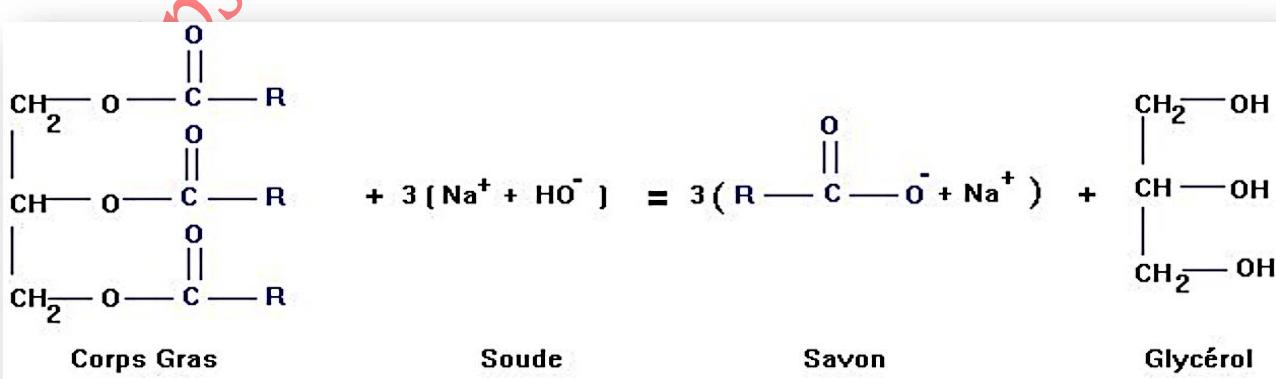
Elle est utilisée pour la synthèse des savons à partir d'acides gras.

5.2. Saponification des corps gras (triester du propan-1,2,3-triol) – savon :

Les corps gras sont essentiellement constitués de triglycérides. Ce sont des triesters du propan-1,2,3-triol (glycérol) et d'acides gras (acide à chaîne non ramifiée, à nombre pair d'atomes de carbone, en général de 4 à 22 atomes de carbones).

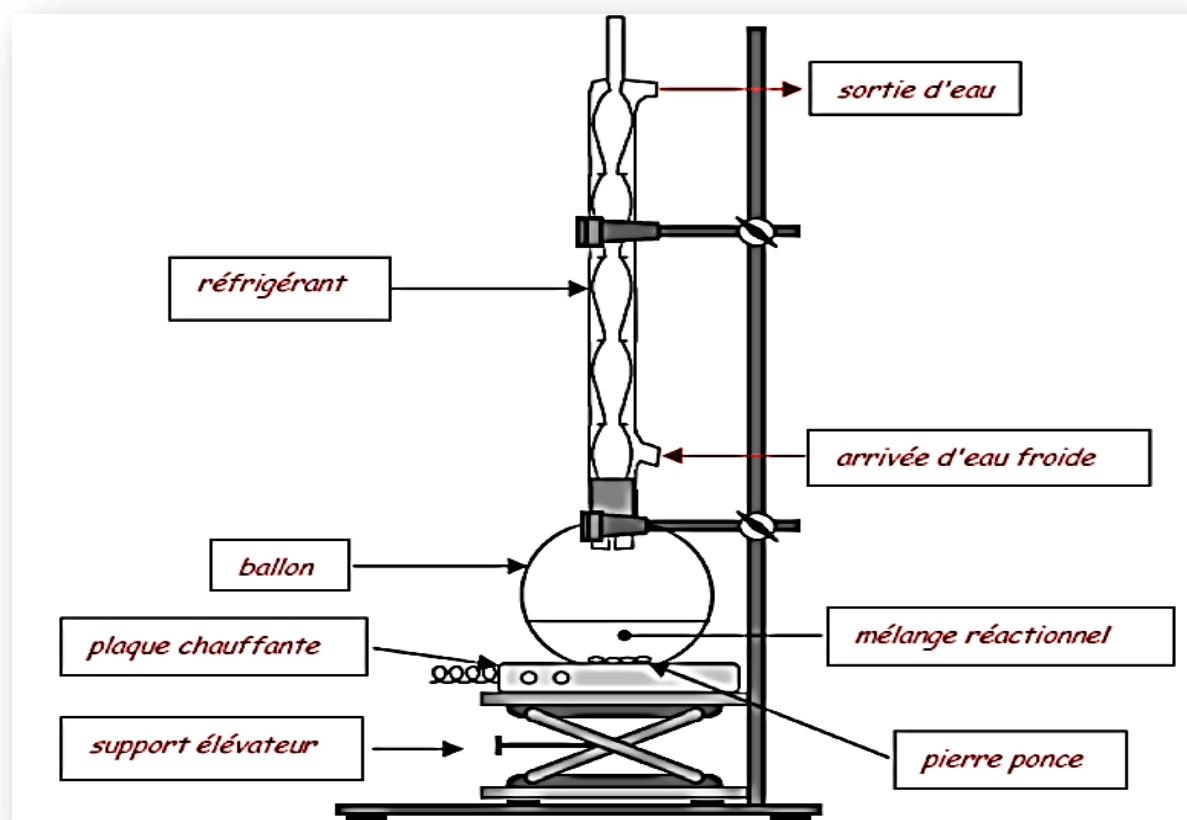


La saponification des triesters gras (triglycérides) conduit au propan-1,2,3-triol (glycérol) et à des carboxylates de sodium ou potassium qui sont des savons.



Remarque : le savon est dur lorsque le cation de la base utilisé est l'ion sodium Na^+ ; il est mou lorsque le cation est l'ion potassium K^+ .

Préparation d'un savon : un mélange d'huile et de soude est chauffé, à reflux, vers 120 °C pendant une demi-heure (voir schéma).



Le mélange réactionnel le triester gras (huile), la solution de soude, l'éthanol comme solvant pour favoriser le contact entre ses réactifs et des pierre ponce pour réguler l'ébullition.

Le savon formé est séparé du glycérol et l'excès de soude par relargage dans une solution concentrée de chlorure de sodium. Le savon est en effet très peu soluble dans l'eau salée. Il précipite donc et ne reste qu'à le recueillir par filtration sur un filtre Büchner.