

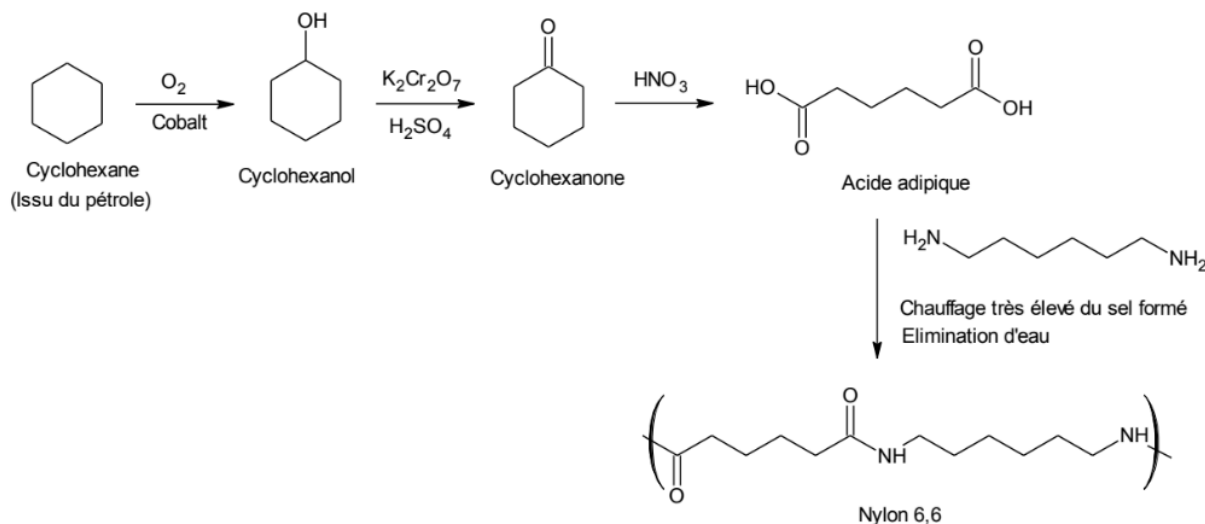
TP 13 : Oxydation « verte » du cyclohexanol en cyclohexanone

Correction

Capacités expérimentales travaillées :

- Suivre un protocole expérimental permettant de réaliser une transformation simple en chimie organique
- Analyser et justifier des choix expérimentaux dans une synthèse organique

Des milliers de tonnes de cyclohexanone sont produites industriellement chaque année, notamment pour servir de précurseurs au nylon par le biais de l'acide adipique. La cyclohexanone est obtenue par oxydation successive du cyclohexane.



Ce TP a pour but d'étudier une voie plus verte permettant d'obtenir la cyclohexanone. En effet, l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone utilise le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, qui est un réactif polluant et très toxique.

Une solution peut être de réaliser cette oxydation en utilisant l'eau de Javel. Le principe actif de l'eau de Javel est les ions hypochlorites ClO^- qui sont peu polluants et qui peuvent être utilisés pour oxyder les alcools à température ambiante avec un bon rendement.

Objectifs : Réaliser l'oxydation du cyclohexanol par l'eau de Javel selon le protocole proposé.
Identifier le produit formé en utilisant plusieurs méthodes.

Document 1 : Informations sur l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium $NaClO$ et de chlorure de sodium $NaCl$, obtenue en faisant réagir du dichlore et de la soude selon l'équation :


















L'eau de Javel commerciale utilisée ici a un pourcentage en chlore actif (noté % c.a.) de 9,6 %. Cela signifie que 9,6 g de Cl_2 ont été ajoutés à 100 g de solution de soude pour réaliser cette eau de Javel. Sa densité est de 1,158.



L'eau de javel provoque des brûlures, décolore les vêtements et dégage un gaz toxique, le dichlore, au contact d'un acide.

Document 2 : Données sur les produits chimiques utilisés

Produits chimiques	M (g/mol)	Tfus (°C)	Teb (°C)	Densité	Solubilité	Pictogramme de sécurité
<i>Cyclohexanol</i>	100,13	25	160	0,95	Soluble dans l'eau et dans l'éther	
<i>Cyclohexanone</i>	98,1	-45	156	0,95	Soluble dans l'éther. Insoluble dans l'eau.	 
<i>Acide éthanoïque</i>	60	16	118		Soluble dans l'eau et dans l'éther.	  Ne pas respirer les vapeurs !
<i>Éther</i>	74		34,5	0,7	Insoluble dans l'eau	 
<i>Cyclohexane</i>						   
<i>Eau de Javel</i>						 
<i>Solution de NaHSO₃ (hydrogénosulfite de sodium)</i>	104,1					 

Couples rédox mis en jeu : HClO/Cl_2 ; I_2/I^- ; $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-$

Masse molaire : O : 16 g/mol ; Cl : 35,5 g/mol

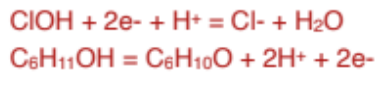
Préparation théorique (à faire avant le TP en vous aidant des documents fournis) :

On souhaite faire réagir dans ce TP **10 mmol de cyclohexanol** avec **12 mmol d'hypochlorite ClO^-** .

1. Écrire l'équation bilan équilibrée de la réaction d'oxydation du cyclohexanol.

Le pK_a du couple ClOH/ClO^- est de 7,4, et le pH d'une solution d'acide éthanoïque pur étant environ de 2, tous les ions ClO^- seront transformés en ClOH .

Les deux demi-équations électroniques sont :



L'équation de la réaction d'oxydation est donc :



2. Calculer la concentration molaire de l'ion hypochlorite ClO^- dans l'eau de Javel commerciale.

Pour calculer la concentration molaire, on doit connaître le volume de la solution ainsi que la quantité de matière de dichlore dans la solution. L'énoncé nous dit : '9,6 g de Cl_2 ont été ajoutés à 100 g de solution de soude'. On en déduit donc que la masse de dichlore dans la solution est de 9,6 g.

$$\text{Quantité de matière du réactif limitant : } n_{\text{Cl}_2} = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{9,6}{35,5 \times 2} = 1,35 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

- Volume de la solution :

Pour connaître le volume de la solution commerciale. On dispose de la masse totale de la solution (109,6

g) ainsi que de la densité de la solution de 1,158. De plus, on sait que $d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m}{V \rho_{\text{eau}}}$

$$\text{- } V = \frac{m}{d \rho_{\text{eau}}} = \frac{109,6}{1,158 \times 1} = 94,6 \text{ mL}$$

Concentration en dichlore :

$$c = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} = \frac{1,35 \times 10^{-1}}{94,6 \times 10^{-3}} = 1,43 \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction présentée dans le document 1 est supposée totale, on a donc $n(\text{ClO}^-) = n(\text{Cl}_2, \text{initial})$

Et par conservation du volume,

$$c(\text{ClO}^-) = \underline{1,43 \text{ mol/L}} \text{ avec HO}^- \text{ en excès.}$$

3. Dans ce TP, la solution d'ions hypochlorite a été préparée en diluant par 2 une eau de Javel concentrée à 9,6% c.a. Calculer le volume de cette solution à utiliser pour fournir 12 mmol d'hypochlorite.

La dilution réalisée est de 2, donc $c_{\text{dilué}} = 7,1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{donc } V_{\text{à prélever}} = \frac{n_{\text{souhaité}}}{c_{\text{dilué}}} = \frac{12 \times 10^{-3}}{7,1 \times 10^{-1}} = 16,9 \text{ mL}$$

4. En utilisant les données du doc 2, calculer le volume de cyclohexanol à introduire, correspondant à 10 mmol de cyclohexanol.

$$V(\text{cyclohexanol}) = n \cdot \frac{M}{\rho} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{100,13}{0,95} = \underline{1,05 \text{ mL}}$$

5. Quel est le réactif en excès ?

Le réactif en excès est l'oxydant ClOH.

Travail pratique :

① Transformation chimique

- Dans un ballon de 100 mL muni d'une agitation magnétique, introduire le cyclohexanol (volume calculé à la question 5.) et 7 mL d'acide éthanoïque pur. Placer un réfrigérant au-dessus du ballon.
- Placer le ballon dans un mélange eau-glace afin que la température ne dépasse pas 15°C.
- Remplir l'ampoule de coulée isobare avec de l'eau de Javel à **9,6% c.a. qui a été diluée 2 fois**. Le volume ajouté est celui de la question 4.
- Verser goutte à goutte le contenu de l'ampoule de coulée en contrôlant la température qui ne doit pas dépasser 25°C. L'addition doit durer environ 5 à 10 minutes.
- Agiter encore le milieu réactionnel environ 10 min en laissant revenir à température ambiante ($T \approx 25^\circ\text{C}$). La solution doit rester jaunâtre, ce qui prouve l'excès d'eau de Javel.
- Vérifier avec une bandelette de papier iodo-amidoné que l'eau de javel est en excès (le papier iodo-amidoné est un papier chargé d'ions iodures I^- et d'amidon, se colorant en bleu foncé au contact d'un oxydant).

② Traitement du brut réactionnel

- Ajouter peu à peu une solution d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 à 2 mol.L^{-1} . Vérifier que le test au papier iodo-amidoné est négatif. Si l'hydrogénosulfite de sodium est introduit en excès un précipité peut apparaître car il peut former un précipité au contact d'une cétone. Le dissoudre dans ce cas avec de l'acide sulfurique dilué.
- Verser le contenu du ballon dans 20 mL de solution saturée de chlorure de sodium. Si un précipité apparaît, rajouter de l'eau.
- Extraire **deux fois avec 10 mL d'éther**. Réunir les phases étherées.
- Laver la phase organique avec une solution **d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L^{-1}** . Le pH de la phase aqueuse doit être neutre ou très légèrement basique.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier filtre.
- Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.
- Peser le produit obtenu

③ Identification du composé d'intérêt

1. Test caractéristique : DNPH

- A 10 mL de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine, ajouter environ 0,5 ml de produit

2. Indice de réfraction

- Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu ($n_{20}^D = 1,4641$ pour la cyclohexanone)

3. Chromatographie sur couche mince

- Réaliser une CCM : Faire un dépôt de cyclohexanol, de la cyclohexanone synthétisée et de cyclohexanone commerciale (réaliser préalablement une dilution dans le cyclohexane pour chaque dépôt). L'éluant utilisé sera un mélange cyclohexane (90 %) /éther (10 %). On pourra révéler à l'aide de la lampe UV

4. Spectre IR

- Prendre le spectre IR du cyclohexanol (réactif) et du produit obtenu

□ **A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour la synthèse de la cyclohexanone à partir de cyclohexanol. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu.

Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu pour une synthèse organique

Présentation de la réaction étudiée

- Équation de réaction
- Quantités de matière de réactifs introduites
- Réactif limitant

Transformation chimique

- Schéma du montage + explication du rôle des différents éléments utilisés
- Explication du test au papier iodo-amidoné

Le papier iodo amidonné sert à mettre en évidence la présence d'oxydant dans le milieu. En présence d'oxydant, l'ion iodure est oxydé en I_2 , ce qui réalise une couleur violette sur le papier iodo amidonné.

Traitement du brut réactionnel

- Rôle de l'ajout de l'hydrogénosulfite de sodium

L'hydrogénosulfite de sodium est un réducteur fort qui permet de réduire les ClOH insérés en excès dans le milieu.

- Principe de l'extraction à l'éther : schéma de l'ampoule de coulée, composition de la phase organique et de la phase aqueuse

L'extraction à l'éther permet de faire passer le produit d'intérêt (cyclohexanone) dans la phase étherée (alors qu'il était initialement dans la phase aqueuse).

Dans la phase aqueuse, on a

- de l'acide éthanóique
- des ions hydrogénosulfites de sodium
- des molécules polaires protiques H_2SO_4 (issus de l'oxydation des ions hydrogénosulfites)
- des ions sodium
- des ions chlorures issus de la réduction des ions hypochlorites (ClO^-)
- une partie de cyclohexanol (polaire)

Dans la phase organique, on a :

- cyclohexanone
- cyclohexanol
- des résidus d'acides éthanóiques

- Rôle du lavage à la soude

Le lavage à la soude permet d'éliminer les résidus d'acides éthanóiques

- Rôle du séchage au sulfate de magnésium anhydre

Le séchage au sulfate de magnésium anhydre permet d'éliminer les molécules d'eau restantes en phase organiques

- Intérêt de l'évaporateur rotatif

L'évaporateur rotatif permet d'évaporer le solvant étheré et de ne récupérer que notre produit d'intérêt.

- Masse de cyclohexanone recueillie, rendement

Identification du produit

- Principe du test à la 2,4-DNPH et conclusion

Le principe du test à la 2,4 DNPH permet de mettre en évidence des liaisons C=O par l'apparition d'un précipité.

- Mesure de l'indice de réfraction
- CCM réalisée (en fonction du temps) : schéma de la CCM, rapports frontaux, conclusion
- Interprétation du spectre IR (en fonction du temps)