

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE  
- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

**SUJET N°3****OXYDO-REDUCTION**

Ce sujet comporte deux synthèses indépendantes :

- l'oxydation du cyclohexanol par l'eau de Javel pour obtenir la cyclohexanone ;
- la réduction du benzile par le tétrahydruroborate de sodium (borohydrure de sodium) pour obtenir l'hydrobenzoïne

**Il est fortement conseillé de mener simultanément les deux manipulations.**

**1. MODE OPERATOIRE****A. Synthèse de la cyclohexanone**

- Dans un tricol de 500 mL équipé d'une agitation, d'un réfrigérant surmonté d'un piège à vapeurs de dichlore, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, dissoudre 10 g de cyclohexanol dans 25 mL d'acide acétique. Refroidir à 15 °C
- Placer dans l'ampoule de coulée 100 mL d'eau de Javel concentrée commerciale à 36° chlorométrique.
- Ajouter goutte à goutte l'eau de Javel en surveillant la température du mélange réactionnel, qui doit être maintenue entre 40 °C et 45 °C, sur une durée de 20 minutes.
- Quand l'addition est terminée le mélange réactionnel est jaune-verdâtre, sinon rajouter de l'eau de Javel.
- Agiter pendant 10 minutes à température ambiante.
- Faire un test au papier iodoamidonné.
- Ajouter une solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium jusqu'à ce que le mélange devienne juste incolore et donne un test négatif au papier iodoamidonné.
- Ajouter une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Vérifier que le pH est voisin de 6.
- Verser 100 mL d'eau dans le tricol.
- Adapter le montage pour une hydrodistillation. Procéder à l'hydrodistillation en ajoutant de l'eau si nécessaire. Poursuivre l'hydrodistillation 10 minutes après la disparition des gouttes huileuses.
- Saturer le distillat à l'aide de chlorure de sodium. Agiter pendant 5 minutes.
- Transférer dans une ampoule à décanter (en filtrant si nécessaire).
- Extraire la phase aqueuse avec au total 60 mL d'éther diéthylique. Regrouper les phases organiques.
- Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.
- Éliminer l'éther par distillation simple ou à l'évaporateur rotatif.
- Peser le produit ( $m_1$ ).
- Mesurer l'indice de réfraction.
- Stocker le produit dans un flacon étiqueté en vue d'une analyse chromatographique par le jury.

## B. Synthèse de l'hydrobenzoïne

- Dans un tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux et muni d'un système d'agitation, introduire 2,0 g de benzile et 20 mL d'éthanol à 95°
- Chauffer au bain-marie en agitant, jusqu'à dissolution du benzile.
- Laisser refroidir pour obtenir une fine suspension.
- Introduire dans le ballon, par petites portions, 0,8 g de tétrahydruroborate de sodium.
- Agiter à température ambiante pendant 30 minutes, puis à reflux pendant 10 minutes.
- Introduire 60 mL d'eau dans le ballon.
- Chauffer le milieu réactionnel à reflux durant 10 minutes.
- Laisser refroidir à l'air libre, puis le transférer dans un bécher, pour le refroidir dans l'eau, puis dans un mélange eau-glace.
- Filtrer sur büchner. Essorer.
- Peser le produit ( $m_2$ )
- Placer la moitié du produit brut obtenu ( $m_3$ ) dans l'étuve réglée à 80°C, jusqu'à masse constante ( $m_3'$ )
- Recristalliser l'autre moitié ( $m_4$ ) dans un mélange de solvant eau/éthanol en proportions volumiques 3/2 fourni.
- Peser le produit recristallisé sec ( $m_4'$ )
- Déterminer la température de fusion de l'hydrobenzoïne préparée.
- Réaliser une C.C.M. sur gel de silice.

- Dépôts :

- Benzile de référence en solution à 1 % dans l'éther (fourni)
- Hydrobenzoïne de référence en solution à 1 % dans l'éther (fourni)
- Benzoïne de référence en solution à 1 % dans l'éther (fourni)
- Produit brut en solution à 1 % dans l'éther (à préparer)
- Produit synthétisé en solution à 1 % dans l'éther (à préparer)




- éluer avec un mélange cyclohexane / acétate d'éthyle (6/1)




- révéler sous la lampe U.V. (254 nm)

## 2. DONNEES





(toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar)

### A. Synthèse de la cyclohexanone

Produit	Données physico-chimiques	Sécurité
Cyclohexanol	$M = 100,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 23 \text{ °C}$ $T_{eb} = 161 \text{ °C}$ $d_{20}^{20} = 0,9624$ $n_D^{20} = 1,4650$ insoluble dans l'eau soluble dans l'éther azéotrope avec eau $T_{az} = 95\text{°C}$	 Xi - Irritant R 20/22 - 37/38 S 24/25
Eau de Javel (mélange de chlorure et d'hypochlorite de sodium en milieu basique)	$M = 74,4 \text{ g.mol}^{-1}$	 C - Corrosif R 31-36/38 S 28-50
Acide éthanoïque	$M = 60,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 17 \text{ °C}$ $T_{eb} = 118 \text{ °C}$ $d_{20}^{20} = 1,0491$ $n_D^{20} = 1,3721$ très soluble dans l'eau azéotrope avec eau $T_{az} = 77\text{°C}$	 C - Corrosif R 10- 35 S 23- 26- 45

Éther diéthylique (éthoxyéthane)	M = 74,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = -116 °C T <sub>eb</sub> = 35 °C d <sup>20</sup> = 0,7000 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,3506	 F+ - Extrêmement inflammable R 12- 19 S 9- 16- 29- 33
Hydrogénosulfite de sodium Hydroxyde de sodium 30%	M = 104,1 g.mol <sup>-1</sup> M = 40,0 g.mol <sup>-1</sup> d = 1,33	 C - Corrosif R 35 S 2-26-27-37/39
Cyclohexanone	M = 98,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = - 16 °C T <sub>eb</sub> = 155 °C d <sup>20</sup> = 0,9460 n <sub>D</sub> <sup>22</sup> = 1,4450-1,4560 peu soluble dans l'eau soluble dans l'éther azéotrope avec eau T <sub>az</sub> = 98 °C	 Xn - Nocif R 10- 20 S 25

## B. Synthèse de l'hydrobenzoïne

Produit	Données physico-chimiques	Sécurité
Benzile (1,2-diphényléthanedione)	M = 210,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = 95 °C Insoluble dans l'eau Très soluble dans l'éthanol	R 36/ 38 S 26 37/39
Éthanol	M = 46,1 g.mol <sup>-1</sup> d = 0,789 T <sub>eb</sub> = 78 °C	 F - Facilement inflammable R 11 S 7- 16
Borohydrure de sodium (tétrahydroborate de sodium)	M = 37,8 g.mol <sup>-1</sup>	 F - Facilement inflammable  Xn - Nocif R 11- 15- 25- 34 S 7/8- 26- 43- 45
Éther diéthylique (éthoxyéthane)	M = 74,1 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = -116 °C T <sub>eb</sub> = 35 °C d <sup>20</sup> = 0,7000 n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,3506	 F+ - Extrêmement inflammable R 12- 19 S 9- 16- 29- 33
Hydrobenzoïne (1,2-diphényléthane-1,2-diol)	M = 214,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = 138 °C composé méso Peu soluble dans l'eau très soluble dans l'éthanol chaud.	S 24/25
Benzoïne (1,2-diphényl-2-hydroxyéthanone)	M = 212,2 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>f</sub> = 133 °C Très peu soluble dans l'eau Peu soluble dans l'éthanol	S 24/25

### **3. QUESTIONS**

#### **A. Synthèse de la cyclohexanone**

**A.1.** Écrire l'équation de la synthèse de la cyclohexanone. On rappelle qu'en milieu fortement acide, l'espèce chlorée prépondérante dans l'eau de Javel est le dichlore.

**A.2.** Indiquer le rôle de l'acide acétique.

**A.3.** Calculer les quantités de matière de dichlore et de cyclohexanol introduites dans le tricol. En déduire la quantité de matière maximale attendue en cyclohexanone. On rappelle la relation entre la quantité de matière de dichlore et le volume d'eau de Javel :  $n_{\text{Cl}_2} = V_{\text{eau de Javel}} \times 36/22,4$ .

**A.4.** Expliquer pourquoi la couleur du mélange réactionnel est jaune-vert. Écrire l'équation de la réaction correspondant au test au papier iodoamidonné.

Données :  $E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$        $E^\circ (\text{Cl}_2(\text{aq}) / \text{Cl}^-) = 1,35 \text{ V}$

**A.5.** Indiquer l'intérêt de l'addition de la solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium.

Donnée :  $E^\circ (\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-) = 0,10 \text{ V}$

**A.6.** Préciser le rôle de l'introduction de la solution d'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu. Pourquoi est-il judicieux de faire cette réaction avant l'hydrodistillation ?

**A.7.** Quelles sont les espèces recueillies dans le distillat lors de l'hydrodistillation et celles restant dans le tricol ?

**A.8.** Justifier le fait que l'hydrodistillation est poursuivie durant 10 min après la disparition des gouttes huileuses.

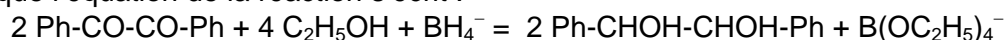
**A.9.** Indiquer le rôle du chlorure de sodium ajouté au distillat. Préciser le nom de cette technique.

**A.10.** Indiquer les espèces qui peuvent rester dans le ballon après élimination de l'éther. Que peut-on en conclure sur la valeur de l'indice de réfraction ?

**A.11.** Calculer le rendement  $R_1$  en fonction de  $m_1$ .

#### **B. Synthèse de l'hydrobenzoïne**

**B.1.** Sachant que l'équation de la réaction s'écrit :



Calculer les quantités de matière de benzile et de tétrahydruroborate de sodium introduites dans le ballon. En déduire la quantité de matière maximale attendue en hydrobenzoïne.

**B.2.** Le tétrahydruroborate de sodium réagit violemment avec l'eau acidifiée. Écrire l'équation de la réaction et indiquer le risque associé à cette réaction.

**B.3.** Quel test aurait-on pu utiliser pour vérifier que tout le benzile a réagi ? S'il reste du benzile, qu'observerait-on ?

**B.4.** Faire le bilan de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel après l'hydrolyse.

**B.5.** Justifier l'utilisation d'un mélange de solvants pour la recristallisation.

**B.6.** Commenter la plaque CCM (les calculs de  $R_f$  ne sont pas demandés)

**B.7.** Exprimer le rendement en produit brut  $R_2$  en fonction de  $m_2$ ,  $m_3$ , le rendement de recristallisation  $R_3$  en fonction de  $m_4$  et le rendement global  $R_4$ .

#### **C. Spectroscopies**

**C.1.** On dispose des spectres RMN du proton du cyclohexanol, de la cyclohexanone, du benzile et de l'hydrobenzoïne. Identifier les spectres notés A, B, C, D en justifiant la réponse.

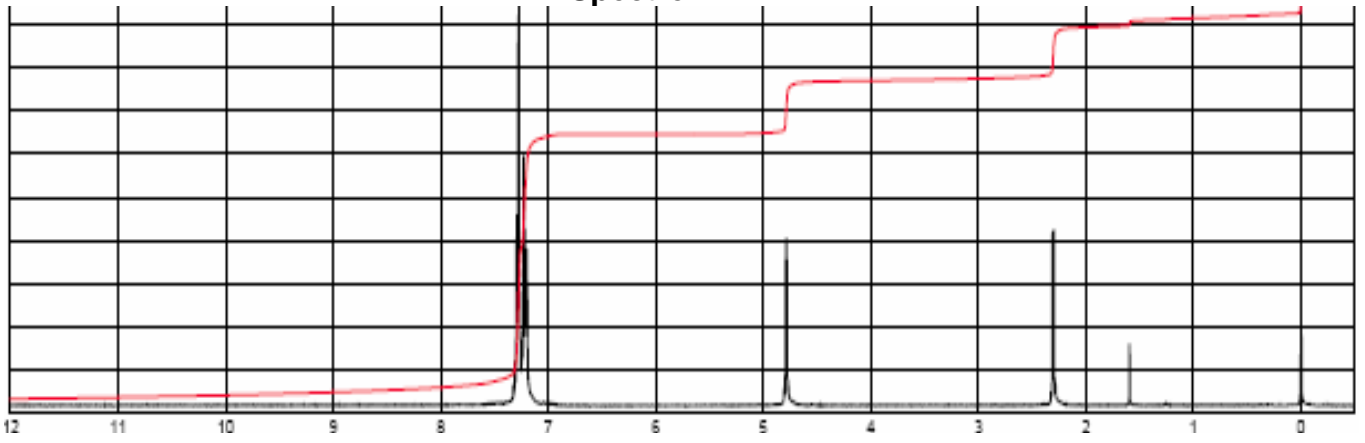
**C.2.** Indiquer les pics caractéristiques des spectres IR du benzile et de l'hydrobenzoïne en précisant l'ordre de grandeur des valeurs du nombre d'onde.

**C.3.** On dispose des spectres de masse du cyclohexanol et de la cyclohexanone.

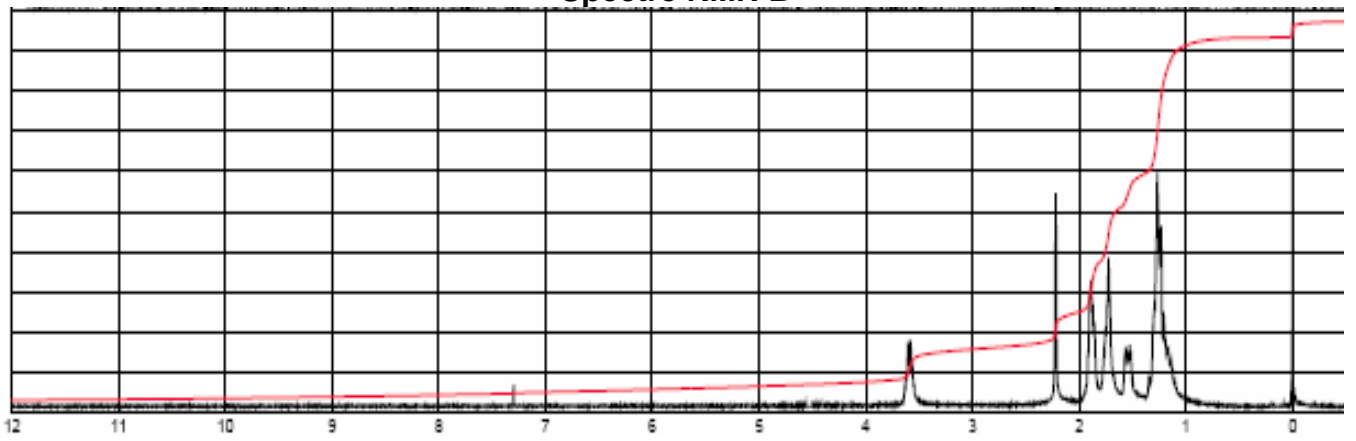
**C.3.1.** Indiquer dans chaque cas les pics parents et les pics de base.

**C.3.2.** Identifier les fragments (formule brute) correspondants aux pics du cyclohexanol : 100, 82, 57 et à ceux de la cyclohexanone : 98, 55, 42.

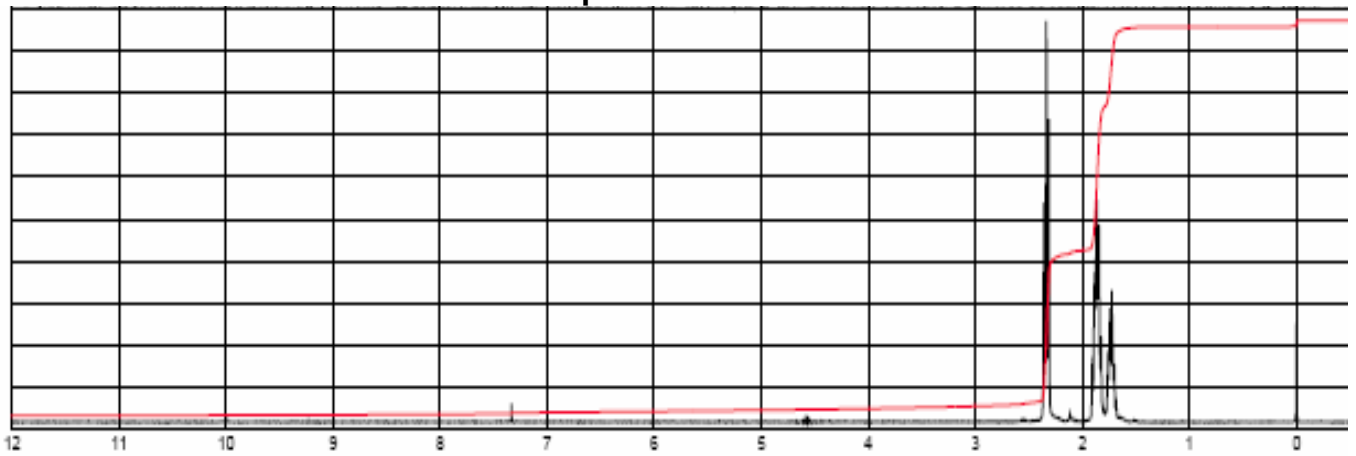
**Spectre RMN A**



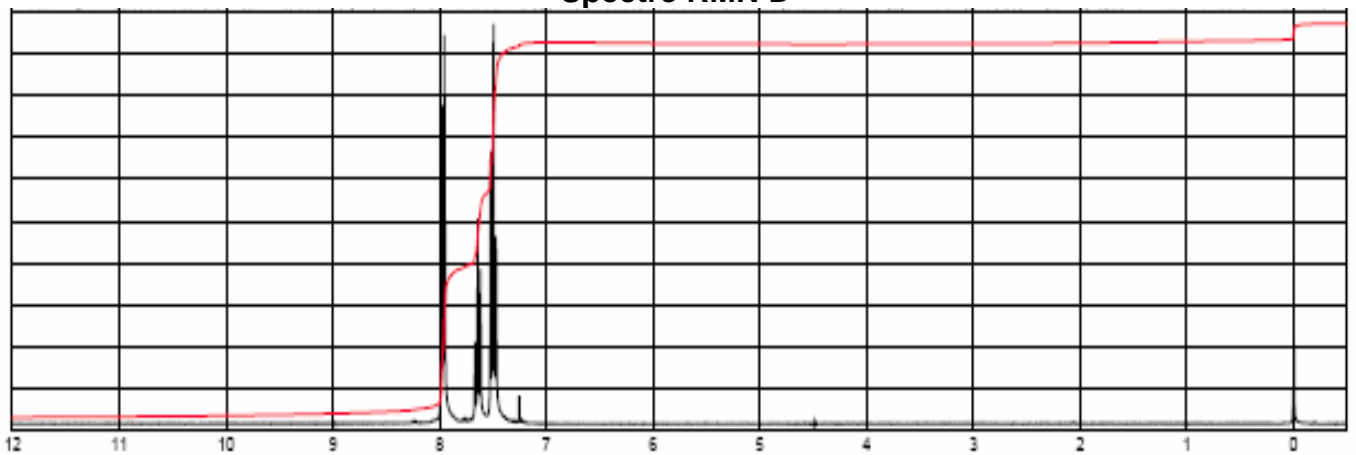
**Spectre RMN B**



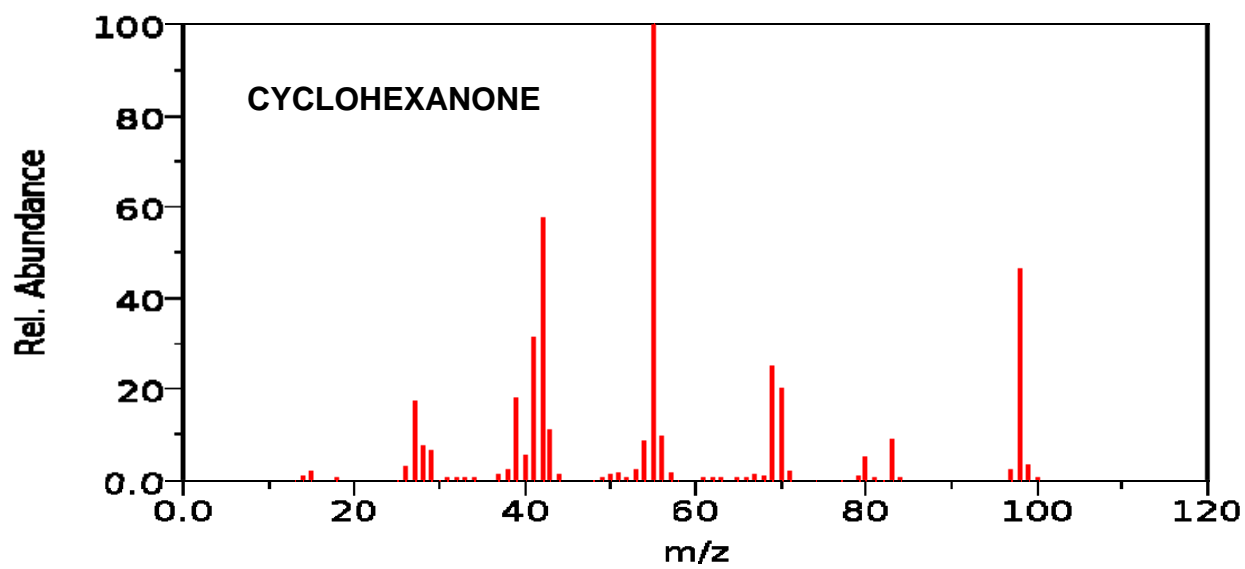
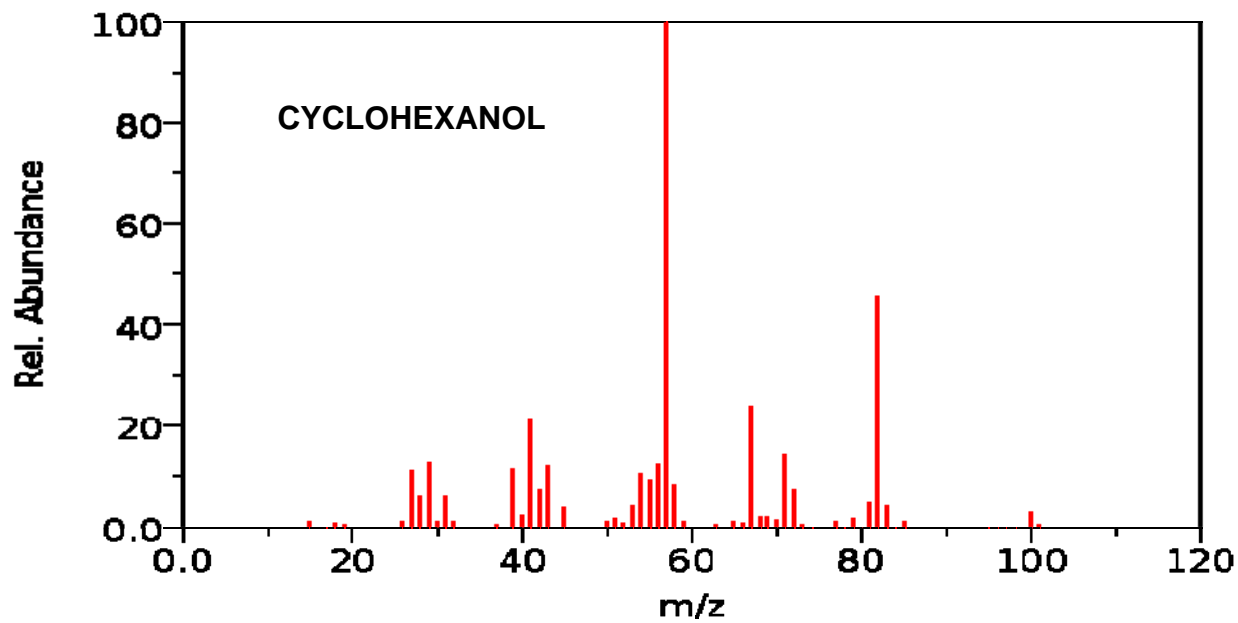
**Spectre RMN C**



**Spectre RMN D**



## SPECTRES DE MASSE



## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters) C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C <sub>tet</sub> -Cl	Élongation	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Élongation	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Élongation	≈ 500	F

C<sub>tet</sub> : C tétraogonal

C<sub>tre</sub> : C trigonal >C=

C<sub>di</sub> : C digonal -C≡

## SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons  
des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthyne CH)  
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-CH <sub>2</sub> R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-OR	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-CO-NR <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	3,0-3,6	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NH-CO-R	4,1-4,4	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-NO <sub>2</sub>	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9
M-SH et M-SR			

**Domaines de déplacements chimiques de divers protons.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		



NOM

Prénom

Poste

### Feuille de résultats

#### 1. Synthèse de la cyclohexanone

- Aspect
- Masse  $m_1 =$
- Rendement  $R_1 =$
- Indice de réfraction  $n_D =$  à  $t =$

#### 2. Synthèse de l'hydrobenzoïne

- Aspect
- Température de fusion
- Masses
  - $m_2 =$
  - $m_3 =$
  - $m'_3 =$
  - $m_4 =$
  - $m'_4 =$
- Rendement en produit brut  $R_2 =$
- Rendement de recristallisation  $R_3 =$
- Rendement global  $R_4 =$