



CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

# Travaux pratiques de chimie Oral

# PC

Avant l'épreuve, quelques explications sont données sur le déroulement du TP, sur le matériel et les consignes de sécurité.

Le compte-rendu doit être complet pour se suffire à lui-même objectifs, description des expériences et conditions expérimentales non décrites dans l'énoncé, mesures brutes, observations, traitement des résultats (courbes), interprétation. Sa présentation doit être soignée. Une synthèse critique est attendue en guise de conclusion.

La durée de l'épreuve est de 3 heures, hors tirage au sort et contrôle d'identité.

L'épreuve comporte trois appels à l'examineur qui permettront d'engager un échange. Avant l'appel il est recommandé de préparer les questions qui doivent être exposées à l'oral. Il est inutile ensuite d'en reporter les réponses sur le compte-rendu.

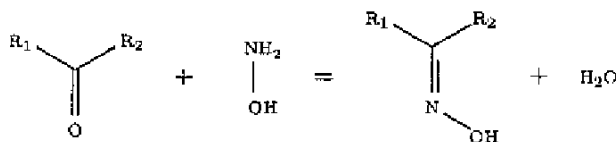
Aucune détermination d'incertitude n'est à fournir sauf si elle est demandée dans l'énoncé.

Le port d'une blouse, de lunettes de protection, de chaussures fermées est obligatoire durant les manipulations. Le port des gants est laissé à l'appréciation des candidats.

## 1 Introduction

L'objectif de ce travail est de réaliser la synthèse de la cyclohexanone oxime et d'utiliser la réaction de synthèse d'une oxime pour déterminer la concentration d'une solution de propanone.

La réaction de l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}$  sur les dérivés carbonyles conduit à une oxime. L'équation de la réaction correspondante est



Le chlorure d'hydroxylammonium  $\text{NH}_3\text{OHCl}$ , choisi pour des raisons de stabilité chimique, peut également réagir d'une manière similaire pour produire une oxime. **La réaction est exothermique.**

Les oximes sont des intermédiaires de synthèse permettant notamment de préparer un nitrile à partir d'un aldéhyde ou un amide à partir d'une cétone à l'aide d'un réarrangement de Beckmann.

## 2 Préparation de la cyclohexanone oxime

La cyclohexanone oxime est un intermédiaire dans la synthèse du nylon 6. Le chauffage de la cyclohexanone oxime en catalyse acide conduit au caprolactame susceptible de se polymériser en nylon 6 avec  $\text{N}_2$  vers  $450^\circ\text{C}$ . Le nylon 6 est notamment utilisé pour fabriquer du fil chirurgical, des soies de brosse à dents ou des cordes de guitare.

On dispose des produits suivants

- cyclohexanone ;
- chlorure d'hydroxylammonium ;
- ethanoate de sodium ;
- eau.

## Savoir –faire évalué

*Savoir écouter, assimiler: s'appropriier le matériel mis à disposition et assimiler les consignes.*

*Rendre compte de façon écrite.*

*Rendre compte de façon orale.*

*Savoir écouter, assimiler.*

Envisager un mode opératoire permettant la synthèse de la cyclohexanone oxime en précisant le rôle de chaque composé et le montage à utiliser.

**Appeler l'examineur**

**Proposer à l'examineur un protocole expérimental permettant de synthétiser la cyclohexanone oxime et préciser le rôle de chaque composé.**

Réaliser la synthèse de façon à obtenir une masse théorique de 3 g de cyclohexanone oxime.

Récupérer le produit obtenu après filtration sous vide et rincer à l'eau glacée puis à l'heptane (< 10 mL). Sécher ensuite le produit recueilli dans un dessiccateur chauffant pendant au moins 30 minutes (demander de l'aide au technicien). Puis, déterminer **la température de fusion** du produit.

Justifier à l'écrit le choix de l'eau glacée et de l'heptane comme solvant de rinçage.

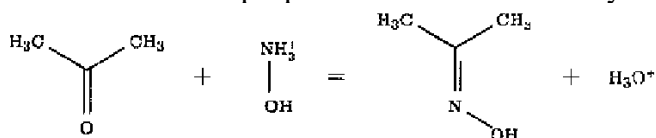
Déterminer le rendement de la réaction de synthèse de la cyclohexanone oxime en indiquant clairement les différentes étapes de calcul.

Discuter de la pureté de votre produit.

### 3 Dosage d'une cétone

La réaction de formation de l'oxime, décrite dans la première partie, sera mise à profit pour doser une solution aqueuse de propanone.

L'équation de la réaction entre la propanone et le chlorure d'hydroxylammonium est



On considérera que les oximes ne présentent pas de propriétés acido-basiques dans les conditions de l'expérience. Prévoir l'allure de la courbe attendue pour le dosage de votre mélange en fin de réaction.

**Appeler l'examineur**

**Proposer à l'examineur l'allure de la courbe de dosage attendue.**

On dispose d'un pH-mètre avec une électrode en verre combinée, de chlorure d'hydroxylammonium en poudre et d'une solution aqueuse de soude dont le titre exact est inconnu. Introduire, dans un bécher, une quantité précise de chlorure d'hydroxylammonium (de l'ordre de 0,350 g). Ajouter 20 mL de la solution aqueuse de propanone. Agiter pendant 15 minutes.

Effectuer le dosage pH-métrique du mélange avec la solution de soude fournie.

Annotez *et* interprétez votre courbe en considérant que les oximes n'ont pas de propriétés acido-basiques.

*Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents*

*Rendre compte de façon orale. Écouter, assimiler :* assimiler les conditions imposées par l'examinateur  $n(\text{NH}_3\text{OHC1}) = 1,4 n(\text{cyclohexanone})$ ,  $n(\text{NaCH}_3\text{CO}_2) = 1,4n(\text{NH}_3\text{OHC1})$ , 20 mL d'eau (solvant), léger chauffage (40 à 50°C).

*Réaliser le montage et le dispositif correspondant au protocole. Mettre en œuvre le dispositif expérimental conformément au protocole. Observer et décrire les phénomènes :* reporter sur le compte-rendu la formation d'un solide.

*Réaliser le montage et le dispositif correspondant au protocole :* montage d'un filtre büchner associé à une pompe à vide. *Mettre en œuvre le dispositif expérimental conformément au protocole. Définir les conditions d'utilisation des instruments de mesure, rédiger et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole :* étalonner le banc Kofler.

*Proposer ou justifier un protocole, analyser les paramètres déterminants.*

*Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté. Confronter un modèle à des résultats expérimentaux :* commenter la valeur du rendement.

*Confronter un modèle à des résultats expérimentaux :* comparer la température de fusion obtenue avec celle de la littérature. *Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle :* compte tenu de la pureté, proposer d'effectuer une éventuelle recristallisation du solide.

*Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté :* prévoir que la propanone, destinée à être dosée, doit être le réactif en défaut et en déduire l'allure de la courbe de titrage associée. *Rendre compte de façon orale.*

*Mettre en œuvre le dispositif expérimental conformément au protocole :* cette expérience étant un dosage, reporter la masse exacte de chlorure d'hydroxylammonium pesée et prélever les 20 mL de solution de propanone à la pipette jaugée.

*Définir les conditions d'utilisation des instruments de mesure, réaliser et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole :* étalonner le pH-mètre à l'aide de tampons et d'une notice ou vérifier l'étalonnage ou demander au technicien si le pH-mètre est étalonné ; modifier l'incrément de volume lors du titrage en fonction de la variation du pH pour déterminer précisément les volumes équivalents. *Rendre compte de façon écrite :* tracer la courbe de titrage.

*Extraire des informations des données expérimentales et les représenter :* volumes équivalents, pH à la deuxième demi-équivalence. *Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté.*

Appeler l'examineur

Proposer à l'examineur l'interprétation de la courbe de titrage. Le courbe est-elle en accord avec le modèle proposé précédemment ?

Estimer l'incertitude sur le volume de solution aqueuse de propanone prélevé.

Déterminer les concentrations exactes des solutions aqueuses fournies de propanone et de soude.

#### 4 Rapport

Répondre d'une façon concise et précise aux différentes questions posées. La qualité du rapport est prise en considération.

Une synthèse critique est attendue en guise de conclusion.

#### 5 Annexe

**NH<sub>3</sub>OHCl**

Masse molaire : 69,5 g · mol<sup>-1</sup>

pKa (NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup> / NH<sub>2</sub>OH) = 6,0

Cyclohexanone

Masse molaire : 98,1 g · mol<sup>-1</sup>

Masse volumique (25°C) 0,94 kg · L<sup>-1</sup>

Cyclohexanone oxime

Masse molaire : 113 g · mol<sup>-1</sup>

Température de fusion : 89°C

*Confronter un modèle à des résultats expérimentaux. Rendre compte de façon orale*

*Estimer l'incertitude d'une mesure ou d'une série de mesure : reporter l'incertitude inscrite sur le pipette jaugée utilisée.*

*Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté.*

*Rendre compte de façon écrite.*

*Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche et le modèle.*