

1^{ère} séance :

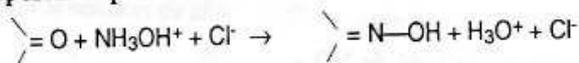
Aldéhydes et Cétones

Rem : Ce thème regorge d'expériences, mon choix a été fait en mettant l'accent sur la facilité des manipulations associée à leurs pertinences. Mais tout reste possible.

Expérience 1: Dosage d'une solution d'acétone (d'après Olympiade de chimie N°4)

II - PRINCIPE ET INTÉRÊT

La méthode applicable aux composés carbonylés solubles dans l'eau a été utilisée dans l'industrie des matières plastiques. Elle peut servir aussi à doser l'acétone dans l'urine, dans les résidus de solvants, ou des effluents. L'hydroxylamine est une base faible dans l'eau, le pK_a du couple NH_3OH^+/NH_2OH est 6. Le chlorure d'hydroxylammonium réagit avec le composé carbonylé en donnant une oxime et en libérant de l'acide chlorhydrique. C'est cet acide qui est dosé ; en supposant que la réaction est quantitative, on peut rapporter la quantité d'acide libérée à la quantité de composé carbonylé initial.



III - MATÉRIEL ET PRODUITS

- pH-mètre avec électrode de verre et électrode de référence
- fioles jaugées de 50 et 100 cm³
- pipettes jaugées de 10 et 25 cm³
- bain-marie vers 45 °C
- thermomètre
- solution d'hydroxyde de sodium (soude) à 0,50 mol.L⁻¹
- solution aqueuse de chlorure d'hydroxylammonium à 6,95 g dans 100 cm³ (S1)
- solution aqueuse d'acétone (propanone) à doser (S)

IV - MODE OPÉRATOIRE

- 1 - Prélever 10 cm³ exactement de la solution S et les introduire dans une fiole jaugée de 100 cm³
Ajouter exactement 50 cm³ de solution S1
Compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée.
Transvaser le contenu de la fiole dans un erlenmeyer qu'on place au bain-marie pendant 5 minutes ; veiller à ce que la température du mélange ne dépasse pas 50 °C. Agiter.
Refroidir l'erlenmeyer sous le jet d'un robinet d'eau froide.
- 2 - Titrer exactement 25 cm³ de la solution de l'erlenmeyer (Se) par la solution de soude à l'aide d'un pH-mètre précédemment étalonné.
Faire un second dosage.
- 3 - Préparer une solution témoin (St) de 50 cm³ de solution S1 dilués à 100 cm³ avec de l'eau distillée.
Titrer exactement 25 cm³ de cette solution avec la même solution de soude que précédemment.

V - QUESTIONS

1- 1 Avec quel instrument prélever 10 cm³ de solution S à doser ?

R : pipette jaugée

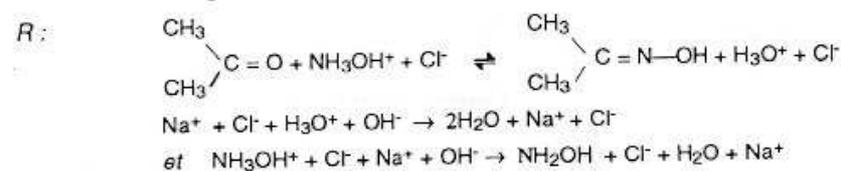
1- 2 Même question pour 50 cm³ de la solution S1

R : pipette jaugée ou fiole jaugée

1- 3 Même question pour 25 cm³ de solution Se (IV-2)

R : pipette jaugée

2- 1 Donner les équations chimiques relatives au dosage IV-2



On dose d'abord l'acide fort H_3O^+ , puis éventuellement l'acide faible NH_3OH^+ .

A préparer et calculer pour le jour du TP :

Le protocole ci-dessus sera légèrement amélioré afin d'obtenir les solutions plus rapidement le jour de l'oral. On va réaliser un ajout de 50mL de S avec 50mL de S1 puis doser en retour 10 mL du mélange réactionnel par une solution de soude S2 et obtenir une équivalence aux alentours d'un ajout de 10 mL. La solution S2 sera choisie de telle sorte que le dosage final respecte les conditions optimales requises pour l'utilisation du pH-mètre et de l'électrode combinée soit environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Préambule : Donnez le mécanisme détaillé de la réaction de formation de l'oxime. En déduire une explication quant à l'utilisation du chlorure d'hydroxylamonium au détriment de l'hydroxylamine.

- La solution d'acétone S que l'on va utiliser sera faite en diluant 10 mL d'acétone pur dans 1L d'eau, le tout réalisé à la pipette et fiole jaugée. Calculer la concentration en acétone dans S.
(Rechercher les éventuelles données dont vous avez besoin)
- En prévoyant un rendement de 1 et une équivalence du dosage des ions H_3O^+ libérés aux alentours de 10 mL, donner la masse de Chlorure d'hydroxylamonium dont vous aurez besoin afin de réaliser la solution S1 après dissolution des cristaux dans 1 L d'eau.
- En continuant l'ajout de soude du dosage final, un deuxième saut de pH apparaît. Ecrire la réaction chimique qui en est la cause et préciser pour quel volume de soude versé cela se produit ?
- Pourquoi ne peut-on pas chauffer au delà de 45 à 50°C ?
- La solution d'acétone S doit être fraîchement préparée. Pour quel(s) raison(s) ?

Rem : La littérature évoque la réaction entre l'acétone et le chlorure d'hydroxylamine comme totale. On ne peut que la considérer comme tel le jour de la présentation. Il serait cependant utile de pouvoir préciser au jury un protocole expérimental permettant de valider cette hypothèse.

Expérience 2: Test à la 2,4 D.N.P.H.

1°) Comment préparer une solution de 2,4 Dinitrophénylhydrazine prête à l'emploi ?
Pourquoi procède t-on de cette manière ?

2°) Revoir le mécanisme de formation des 2,4 D.N.P.hydrazones.

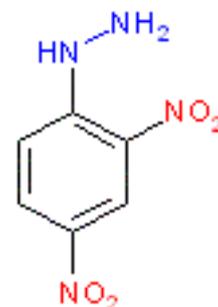
Exploitation des tests : Filtrer sous vide tous les précipités en mettant en commun, puis prendre les points de fusion des hydrazones séchées.

Faire les recherches suivantes :

Température de fusion de l'hydrazone formé avec l'éthanal?

Avec le benzaldéhyde ? Avec l'acétone ?

(Bibliographie : chimie organique expérimentale ou tables diverses ou encore Internet)



Expérience 3: Test à la liqueur de Fehling (avec ou sans préparation du réactif)

« Un article de scienceamusante.net »

Ce réactif est utilisé pour la caractérisation des sucres réducteurs contenant une fonction aldéhyde ou des aldéhydes.

1) Préparation

Préparer séparément deux solutions :

- **Solution A** : 18 g (0,1132 mol) de sulfate de cuivre dans 250 mL d'eau. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} .
- **Solution B** : 87 g (0,58 mol) d'acide tartrique et 35 g (0,875 mol) d'hydroxyde de sodium dans 250 mL d'eau.

Attention aux risques de projections car la soude réagit avec l'acide tartrique (diacide) pour donner le tartrate de sodium. On met deux équivalents molaires d'hydroxyde de sodium pour un équivalent d'acide tartrique).

Mélanger lentement les deux solutions en agitant doucement. Le premier précipité bleu clair d'hydroxyde de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se forme mais va se dissoudre car le cuivre "préfère" se complexer aux ions tartrates pour former l'ion ditartratocuire (II) $\text{Cu}(\text{Tart})_2^{2-}$ bleu foncé (équilibre de solubilité et de complexation).

La solution obtenue, appelée *réactif* ou *liqueur de Fehling*, ne se conserve pas longtemps, il faut la stocker au réfrigérateur ou la préparer au dernier moment.

Questions de préparation :

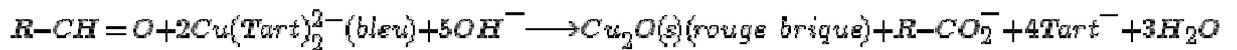
- 1°) Rechercher les valeurs de la constante de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{Tart})_2]^{2-}$ ainsi que la constante de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
- 2°) En déduire l'espèce prédominante dans le réactif.
- 3°) Envisager une hypothèse concernant la conservation difficile du réactif ?

2°) Utilisation

Ce réactif permet de mettre en évidence les sucres réducteurs comme le glucose.

- Dissoudre un peu de la substance à tester ou d'un aldéhyde dans quelques mL de liqueur de Fehling.
- Chauffer au bec électrique ou au bain-marie quelques minutes.

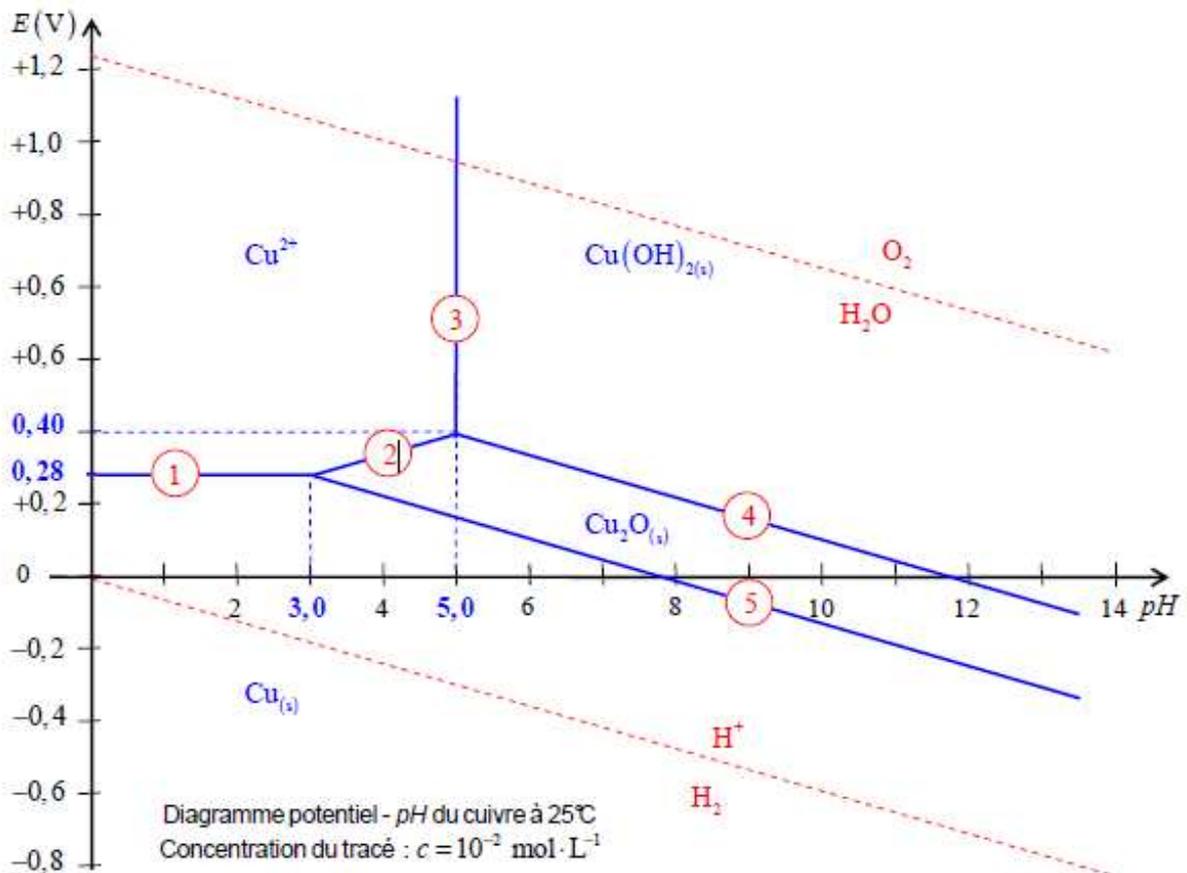
Il se forme un magnifique précipité rouge brique d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O si la substance testée contient une fonction aldéhyde :



Par exemple, le test est positif avec le glucose, mais pas avec le saccharose (sucre de table).

D'une manière plus générale, ce test est caractéristique des aldéhydes R-CH=O et peut être utilisé pour les mettre en évidence.

Réflexions

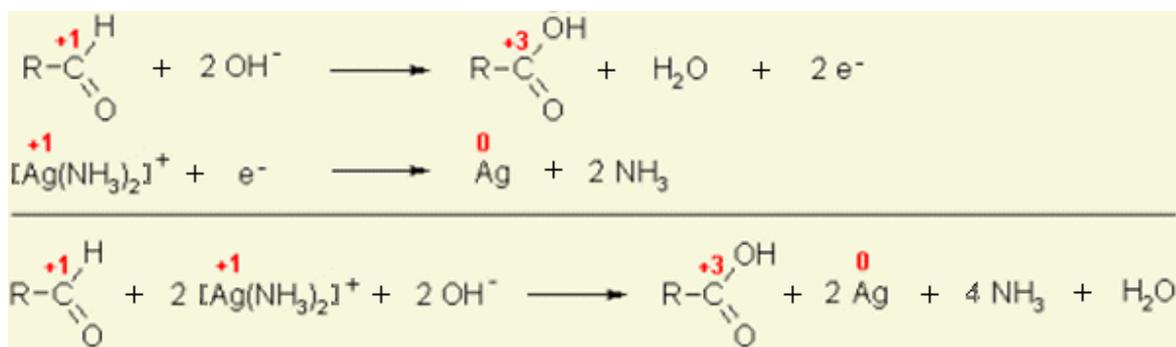


- 1°) Le test est-il une réaction d'oxydoréduction ? Quel est le produit formé ?
- 2°) Le potentiel standard du couple (Cu²⁺/Cu) vaut 0,34V.
Celui du couple (R-CO₂H/R-CH=O) à une valeur aux alentours de 0,1V (dépendant de R).
La réaction Cu²⁺ + R-CH=O est-elle quantitative ?
- 3°) Quel est l'effet d'une complexation sur le potentiel du couple Cu²⁺/Cu₂O ?
- 4°) Quel est l'effet du passage en milieu basique sur le potentiel du couple (R-CO₂H/R-CH=O) ?
- 5°) Pourquoi, au vu des résultats de 2°), 3°) et 4°), fait-on le test des aldéhydes en complexant les ions cuivre II par les ions tartrate en milieu basique ?

Expérience 4: Test au réactif de Tollens : réactif à savoir préparer obligatoirement.

Préparation du réactif de Tollens

Le réactif de Tollens est préparé par addition d'un volume v_1 d'une solution S_1 d'ammoniaque de concentration $c_1=1 \text{ mol.l}^{-1}$ à une solution aqueuse S_2 de nitrate d'argent de volume $v_2=10 \text{ ml}$ et de concentration $c_2=5.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.



Le réactif est instable dans le temps donc il est à préparer juste avant le test.

Devant le jury, il pourrait être apprécié de montrer que les ions argent I précipitent par un léger ajout de soude et ensuite de dissoudre le précipité par l'ammoniaque.

A quoi sert la complexation ?

Pourquoi le réactif est-il instable ?

Cette expérience peut également concerner les complexations.

Données éventuellement utiles :

Couple Acide/Base	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	NH ₄ ⁺ /NH ₃
pKa	4,8	9,2

Constante d'autoprotolyse de l'eau à 298 K :

$$pK_e=14$$

Produit de solubilité de Ag₂O en solution aqueuse à 298 K :



Constante de dissociation du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺ en solution aqueuse à 298 K :

$$pK_d([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}^+)=7,2$$

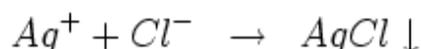
Potentiels standards d'oxydoréduction (solution aqueuse à 298 K) :

Couple Oxydant/Réducteur	Ag ⁺ /Ag	CH ₃ COOH/CH ₃ CHO
E°(V)	0,80	-0,12

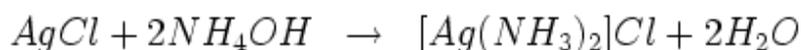
Si ça vous amuse : <http://fr.video.yahoo.com/watch/637690/2993914>

On raconte souvent n'importe quoi sur l'éventuel danger de la réaction de Tollens. Certain invoque la formation d'amidure d'argent puis de nitruure d'argent, explosif. Ce nitruure se forme dans des conditions particulières, impossibles à rencontrer en faisant le test :

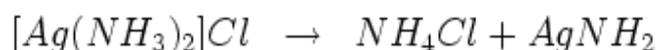
Cation Ag⁺ + anion Cl⁻ : précipité de **chlorure** d'argent (solution légèrement nitrique)



Le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniac et il se forme alors le chlorure de diamine-argent(I):



Par chauffage, il y a une décomposition produisant du chlorure d'ammonium et de l'amidure d'argent:



L'amidure d'argent est aussi instable et se décompose par la réaction suivante donnant du nitruure d'argent:



Le nitruure d'argent est explosif et se décompose au choc:

Extrait :

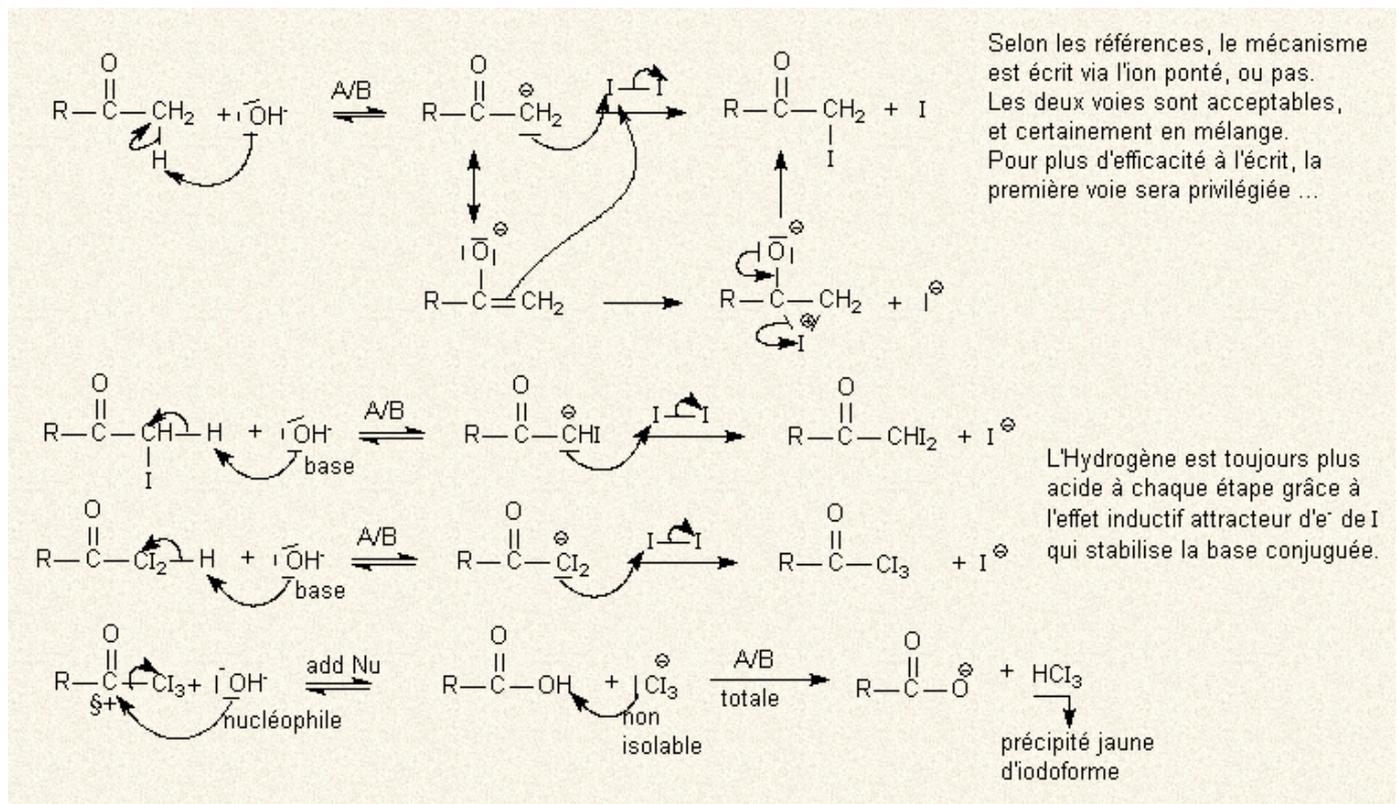
«Berthollet avait publié en 1788 dans les *Observations sur la physique* de l'abbé Rozier un « procédé pour rendre la chaux d'argent fulminante ». On sait maintenant que le produit obtenu est du nitruure d'argent, celui-là même qui forme un dépôt noir au fond des flacons de réactif de Tollens au nitrate d'argent ammoniacal. Le nitruure d'argent est un composé très instable détonant au moindre choc aussi bien en milieu aqueux qu'à l'état sec »

Conclusion : on a vraiment très peu de chance de former cet explosif car on prépare le réactif devant le jury...contrairement à ce qui peut être raconté dans certaines prépaCapes ou certains livres.

Expérience 5: Test iodoforme

Valable pour les cétones méthylées et quelques cas particuliers. Ajouter, dans le diiode en milieu très basique puis de l'acétone ou autre cétone méthylées.

Une contre expérience avec une cétone non méthylée peut être envisagée.



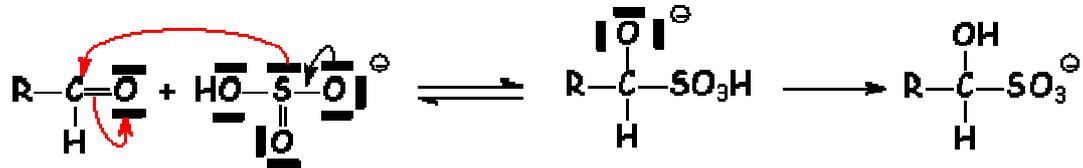
Pourquoi le milieu doit être très basique ?

Dans un tel milieu, le diiode se dismute. En quelle(s) espèce(s) ?

Pourquoi fait-on ce test avec du diiode et pas du dibrome ou du dichlore ?

Expérience 6 : La combinaison bisulfite

L'ion hydrogénosulfite, possédant un doublet sur le carbone, s'additionne aux aldéhydes, plus réactifs et moins encombrés, pour donner un ion α -hydroxysulfonate :



Cet α -hydroxysulfonate est soluble dans l'eau, ce qui n'est généralement pas le cas de l'aldéhyde de départ. On pourra donc se servir de cette méthode pour séparer l'aldéhyde d'autres composés insolubles dans l'eau gênants. La solution aqueuse purifiée est alors traitée en milieu acide, ce qui régénère l'aldéhyde de départ, insoluble à nouveau dans l'eau.

Avec le benzaldéhyde ou l'acétone : obtention d'un solide blanc. Technique utilisée en purification et/ou en séparation.

On peut éventuellement récupérer le solide, le sécher et prendre le point de fusion si vous les avez trouvés dans une table.

Expérience 7 : Aldolisation de l'éthanal par la soude concentrée

Attention aux projections (tube à essai, hotte, gants, lunettes).

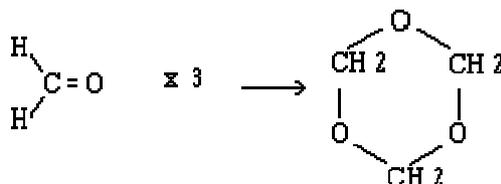
Régler la concentration de la soude utilisée dans votre expérience afin qu'elle ne soit pas trop rapide devant le jury.

Il serait souhaitable que vous connaissiez la théorie des énergies des doubles liaisons conjuguées pour expliquer la couleur obtenue.

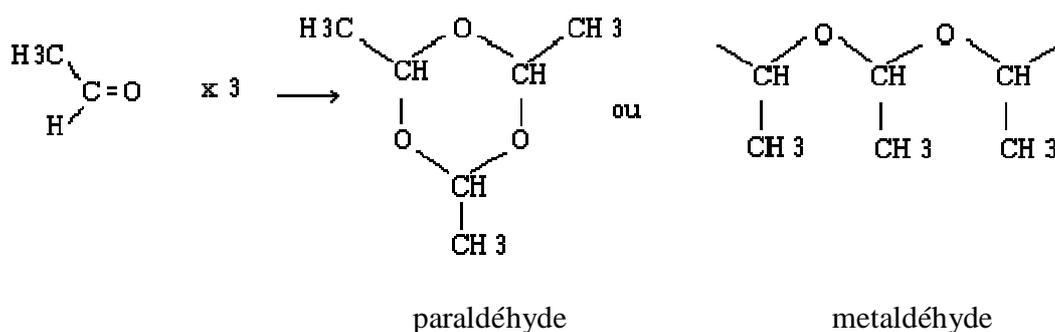
Expérience 8 : Polymérisation à froid de l'éthanal

Ajouter quelques gouttes d'acide concentré : deux phases apparaissent.

Réaction de polymérisation du méthanal et de l'éthanal (addition du carbonyle sur lui-même)



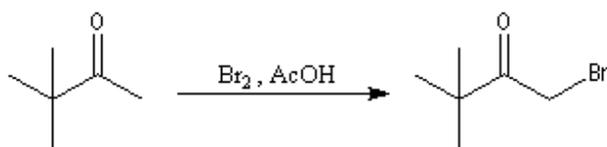
Trioxyméthylène ou trioxanne



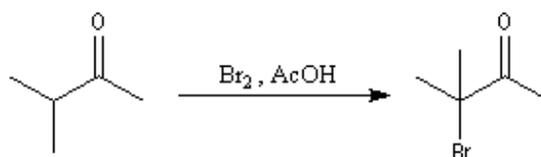
Expérience 9 : Bromation rapide en milieu acide (avec vapeur de Br₂)

Résultats expérimentaux

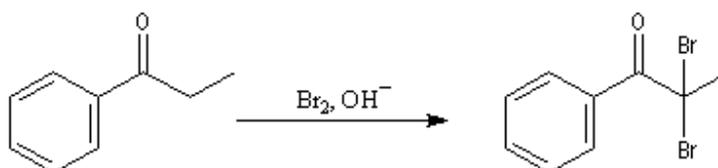
La réaction entre une cétone et le dibrome dans l'acide acétique conduit à une cétone α bromée. Dans ce milieu acide, la réaction peut être arrêtée au stade de la monobromation.



Lorsque deux dérivés bromés peuvent être formés, on observe que la réaction est régiosélective. L'halogénéation a lieu préférentiellement sur l'atome de carbone le plus substitué.



La réaction peut également avoir lieu en milieu basique mais dans ce cas il n'est généralement pas possible de s'arrêter au stade de la monobromation.

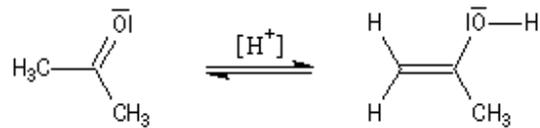


L'halogénéation des cétones a fait l'objet d'études cinétiques approfondies. On observe qu'elle est indépendante de la nature et de la concentration du dihalogène. De plus la vitesse d'halogénéation d'une cétone chirale qui possède un atome de carbone asymétrique situé en α du carbonyle est égale à sa vitesse de racémisation. Cela montre qu'il existe un intermédiaire commun à ces différentes réactions. Il s'agit de l'énol en milieu acide et de l'ion énolate en milieu basique.

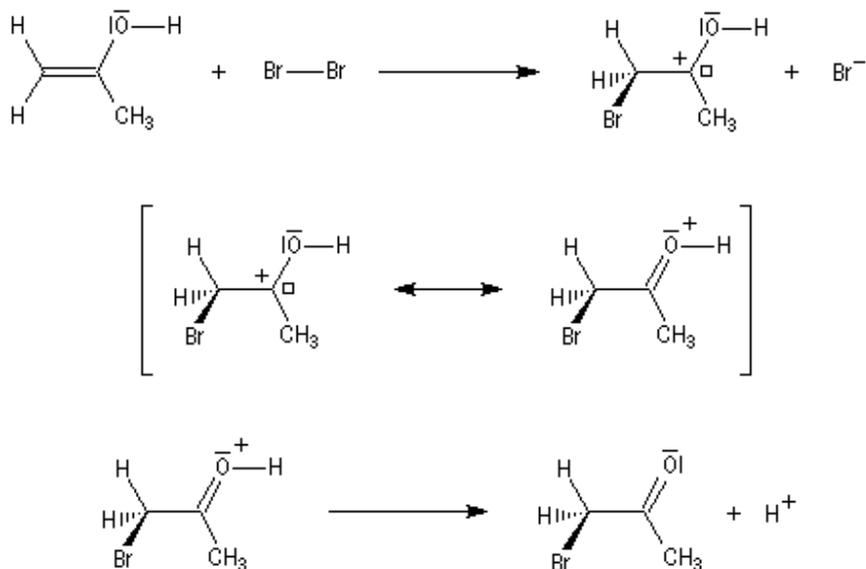
Notons que les composés carbonylés α-halogénés, peuvent être de très bons substrats pour les réactions de substitution nucléophile S_N2.

Mécanisme en milieu acide

L'étape cinétiquement déterminante est la formation de l'énol.



La bromation de l'énol a lieu dans une seconde étape rapide.



Ce mécanisme permet d'interpréter la régiosélectivité observée. Lorsque deux énols peuvent se former, l'énol le plus stable est le plus substitué. Puisqu'il s'agit d'intermédiaires d'énergie élevées, le postulat de Hammond nous indique que les énergies (enthalpies libres) des états de transition correspondants sont dans le même ordre.

Expérience 10 : voir fichier joint olympiade chimie 2004, aldolisation croisée

Matériel pour la séance Aldéhyde/Cétones Septembre 2009

Bisulfite de sodium (solution fraîchement préparée de la veille) ou hydrogénosulfite de sodium saturé

Glucose, Benzaldéhyde, Acétone, Cyclohexanone pur commercial

Une autre cétone (butanone, méthylethylecétone, méthyleisopropylecétone etc...)

Éthanal, Méthanal pur commercial

Acide acétique 98% environ

Solution de 2,4 DNPH prête à l'emploi pour test

(en précisant aux étudiants ce que tu as utilisé pour dissoudre le solide)

2,4 DNPH solide

Acide sulfurique concentrée

Ethanol à 95%

Réactifs A et B du test de Fehling *(faire des solutions proches de ci-dessous)*

Solution A : 18 g (0,1132 mol) de sulfate de cuivre dans 250 mL d'eau. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} .

Solution B : 87 g (0,58 mol) d'acide tartrique et 35 g (0,875 mol) d'hydroxyde de sodium dans 250 mL d'eau.

Nitrate d'argent à $5 \cdot 10^{-2}$ M

Ammoniaque à 1,0 M et de la concentrée à environ 5 M

Br_2 très concentrée (pour utiliser les vapeurs)

I_2 dans KI à $5 \cdot 10^{-1}$ M

Soude à 0,10 M pour le dosage et de la 1M et de la 10 M

HCl à $5 \cdot 10^{-1}$ M, à 1M et à au moins 5 M

Chlorure d'Hydroxylammonium à 0,2M

Solution d'acétone à doser : diluer 10mL de la solution commerciale pure dans 1L.

Becs électriques

Filtres, matériel de filtration Büchner (tuyau à vide, démarrer le compresseur-pompe à vide)

Burettes de 25 mL, Bêchers pour accueillir le dosage pH-métrique

Pipettes graduées de 10 mL

Pipettes jaugées (important !!) (une de 50 mL et une de 10 mL pour le dosage)

Tubes à essais + portoir de tube et bouchons

Assortiments de bêchers verres et plastiques

Erlenmeyer de 250 mL pour le dosage de l'acétone qui se bouche et qui va au bain-marie

Erlenmeyer plus petit pour faire l'ajout de Br_2

Pipettes plastiques pour les ajouts rapides

Ph-mètre (tacussel et câble)

Electrodes combinées

Solution tampon de pH 4 et 7

Banc Kofler

Étuve en marche à 50°C

Tout le matériel pour chauffer (pincés, plaque chauffante, récipient métal ...)

Glace

Bidon de récupération de produits organiques modifiés

Bain marie (2 suffiront)