



**Correction TP 3 Synthèse du NYLON®**

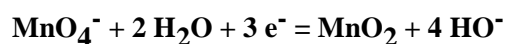
**II - Un réactif de la synthèse du NYLON® : l'acide hexanedioïque**

**QUESTIONS**

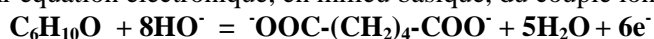
1.

Nom de la molécule	Cyclohexane	Acide hexanedioïque (ou adipique)	Ion hexanedioate (ou adipate)
Formule semi-développée			

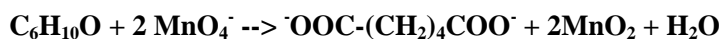
2. Écrire la demi-équation électronique, en milieu basique, du couple ion permanganate / dioxyde de manganèse. (faire intervenir uniquement H<sub>2</sub>O et HO<sup>-</sup>)



3. Écrire la demi-équation électronique, en milieu basique, du couple ion hexanedioate / cyclohexanone.



4. En déduire l'équation de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone par l'ion permanganate.



5. À l'aide d'un tableau d'avancement, identifier le réactif limitant et déterminer la masse théorique d'acide hexanedioïque que l'on peut espérer obtenir.

Avancement	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 2 \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{OOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COO}^- + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Quantités de matière en mol				
x=0	0,0699mol	0,139	0	0	excès
x <sub>max</sub>	$0,0699 - x_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-4}$	$0,139 - 2x_{\text{max}} = 0$	$x_{\text{max}} = 0,0695 \text{ mol}$	$2 x_{\text{max}} = 0,139$	excès

$$(n_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}})_i = m/M = (7,00\text{g} \cdot 98\%) / 98,1 = 0,0699\text{mol}$$

$$(n_{\text{MnO}_4^-})_i = m/M = 22,0 / 158,0 = 0,139\text{mol}$$

Le réactif limitant est l'ion permanganate (on est presque dans les proportions stœchiométriques)

6. Calculer le rendement en produit brut sec.

$$m_{\text{théorique (acide hexanedioïque)}} = x_{\text{max}} * M = 0,0695 * 146,1 = 10,2\text{g}$$

$$r = m_{\text{esp}} / m_{\text{théo(acide hexanedioïque)}}$$

Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 29%.

7. Quel est le rôle du chauffage à reflux ?

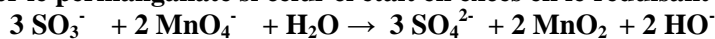
Le dispositif de chauffage à reflux permet d'accélérer la réaction donc d'améliorer sa cinétique sans perdre de réactifs et/ou produits dont les vapeurs sont condensées grâce au réfrigérant.

8. Donner la nature du précipité brun obtenu .

dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$

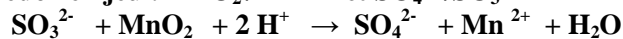
9. Expliquer le rôle du sulfite de sodium utilisé.

Remarque : L'ion sulfite est un réducteur qui réagit avec les ions permanganate. Il permettrait d'éliminer le permanganate si celui-ci était en excès en le réduisant :

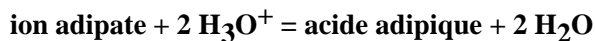


On ajoute des ions sulfite en excès pour réduire ensuite le précipité de  $\text{MnO}_2$  (brun noir) en ions  $\text{Mn}^{2+}$  pour faciliter la suite du protocole . (filtration délicate du précipité de  $\text{MnO}_2$  très fin)

Couples redox en jeu :  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$



10. Expliquer le rôle de l'acide chlorhydrique utilisé., en donnant l'équation bilan de la réaction qui le met en jeu.



l'acide adipique est peu soluble en solution aqueuse à froid, on pourra le récupérer par filtration

11. Dans l'étape 2, pourquoi refroidir le milieu réactionnel ? Pourquoi rincer le solide à l'eau glacée ?

L'acide adipique est peu soluble dans l'eau froide, le rinçage à l'eau glacée évite les pertes par dissolution de l'acide adipique cristallisé

12. La recristallisation est une méthode de purification des solides. Quelles sont les impuretés que l'on cherche à éliminer lors de la recristallisation ? Les espèces autres que le produit d'intérêt

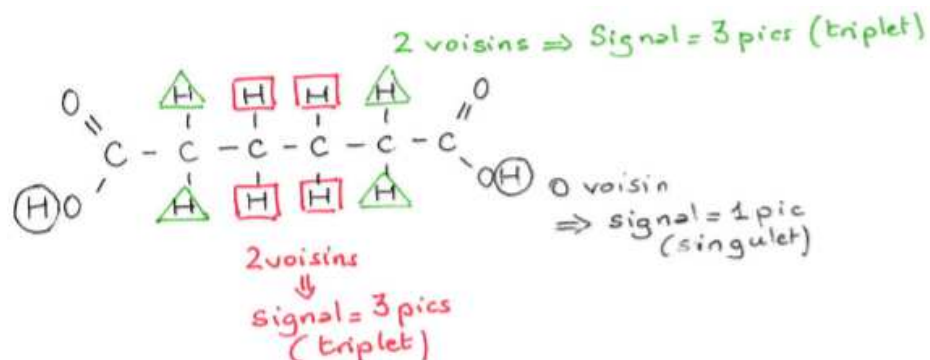
13. **Spectre IR** : On observe

A  $\sigma = 3200 \text{ cm}^{-1}$  bande large d'absorption caractéristique d'une liaison O-H

A  $\sigma = 1700 \text{ cm}^{-1}$  : bande d'absorption caractéristique de la liaison carbonyle d'un acide carboxylique.

Donc mise en évidence de la fonction carboxyle, présente dans l'acide adipique.

**Spectre de RMN** : La molécule d'acide adipique comporte 3 groupes de protons équivalents (= protons ayant le même environnement chimique) : on devrait observer sur son spectre de RMN 3 signaux : deux triplets et un singulet, ce qui est conforme au spectre donné. Les valeurs des déplacements chimiques des différents signaux (voir tableaux données spectrales) sont également en accord avec la structure de la molécule d'acide adipique.



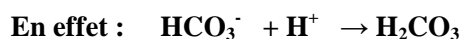
$\delta$ (ppm)	1,7	2,2	12
Multiplicité (= n nb de pics)	3	3	1
Nb de voisins	2	2	0
Protons à l'origine du signal	-CH <sub>2</sub> - (centraux)	-OOC- CH <sub>2</sub> -	- COOH

**Si vous êtes intéressés... Poursuivez !!!**

• **Le polycarbonate**

1. L'industrie automobile utilise les polycarbonates pour les lentilles antigrippes et pour les blocs optiques. Ceux-ci ont les propriétés d'être transparents, solides, résistants au vieillissement et recyclables.

- a. Formule de l'ion carbonate, puis de l'ion hydrogencarbonate : **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>**
- b. Quelle est la formule semi-développée de l'acide carbonique, acide conjugué de l'ion hydrogencarbonate (l'acide carbonique n'existe pas à l'état libre). **H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**



- a. Quelle(s) fonction(s) chimique(s) comporte la molécule A ?

**La molécule A comporte deux groupes caractéristiques hydroxyle -OH. Lorsque le groupe OH est lié à un carbone tétragonal (ou tétraédrique=atome de C lié à 4 autres atomes), la molécule comporte la fonction chimique : alcool.**

**Ce n'est pas le cas ici, le carbone fonctionnel est trigonal.**

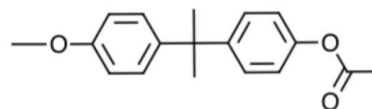
- b. Écrire l'équation chimique de la réaction entre une molécule A et une molécule C



- c. De quelle réaction s'agit-il ?

**C'est une réaction de substitution : le H d'un des groupes hydroxyle de la molécule A a été remplacé par un groupe carboxyle.**

- d. En déduire que le motif du polycarbonate.

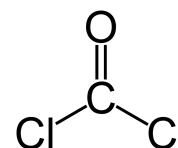


- e. Est-ce une polyaddition ou une polycondensation ? Justifier. **C'est une polycondensation, car il y a réaction chimique entre deux fonctions différentes et élimination d'une molécule d'eau.**

- f. Quelle est l'abréviation du polycarbonate ? **PC**

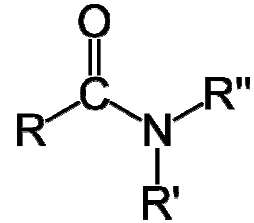
2. En fait, l'acide carbonique est remplacé par un chlorure d'acyle. Quelle est la formule du dichlorure de l'acide carbonique ?

**Ce dichlorure est connu sous le nom de phosgène.**



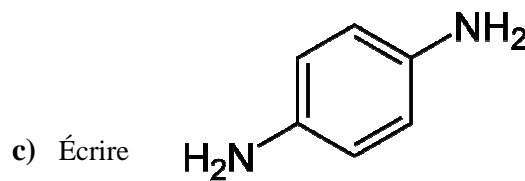
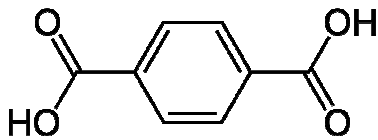
- **Le kevlar**

1) Le kevlar fut découvert 1965 par des chercheurs de la société DuPont mais il fallut attendre 1971 pour que les premiers kilos de kevlar soient fabriqués. Le kevlar est un polyamide ; sa synthèse est réalisée à partir de l'acide téréphtalique (ou acide benzène-1,4-dioïque) et le 1,4-diaminobenzène.

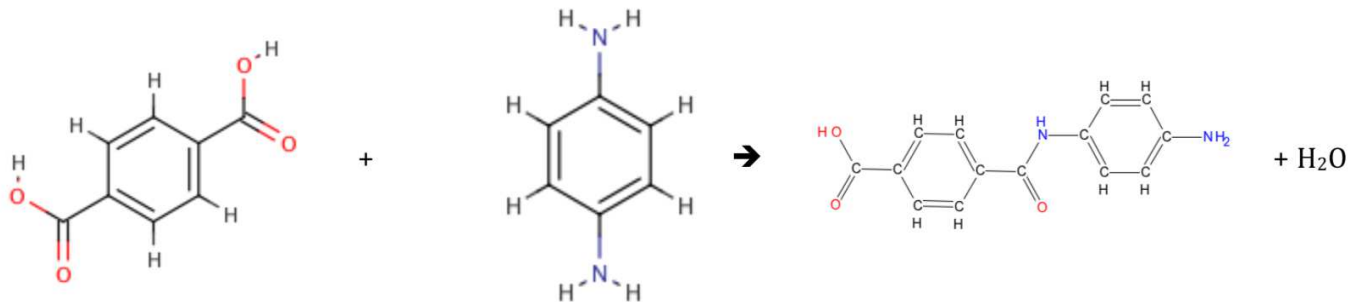


a) Représenter la fonction amide :

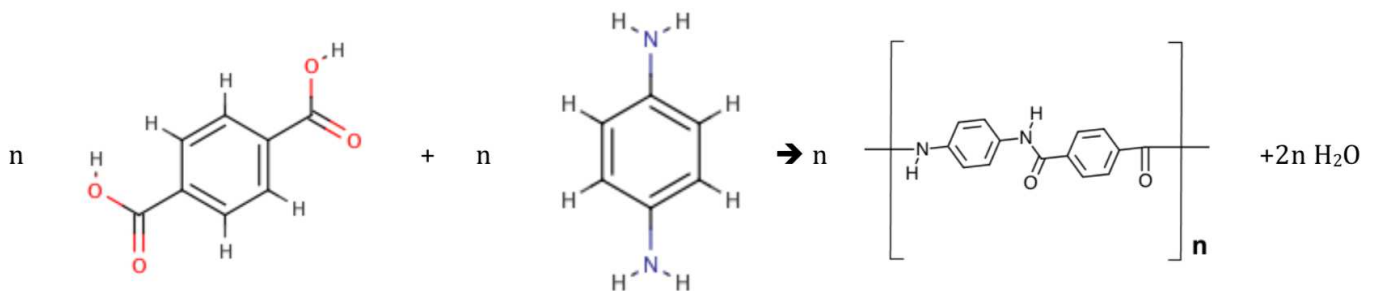
b) Donner la formule semi-développée des deux monomères utilisés pour synthétiser le kevlar.



réaction qui se produit entre une molécule d'acide téréphtalique et une molécule de 1,4-diaminobenzène.

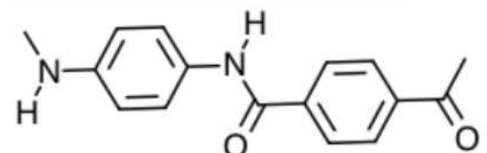


d) Écrire l'équation chimique de la réaction entre n molécules d'acide téréphtalique et n molécules de 1,4-diaminobenzène.



e) Il s'agit d'une réaction de polycondensation : justifier.

**Il y a réaction chimique entre deux fonctions différentes et élimination d'une molécule d'eau**



f) Quel est le motif du kevlar ?

2) La masse molaire d'un échantillon de kevlar est égale à  $21 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  : quel est le degré de polymérisation de cet échantillon ?

**Degré de polymérisation  $n = M(\text{poly})/M(\text{motif}) = 21 \cdot 10^3 / (14 \cdot 12,0 + 2 \cdot 14,0 + 2 \cdot 16,0 + 10 \cdot 1,00) = 88,2$**

**Le polymère renferme en moyenne 88 motifs**

- 3) Le kevlar est utilisé dans les coques et les voiles de navires, les ailes d'avions. Citez une autre de ses applications.  
**Gilet pare-balles**

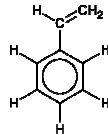
• **Le SBS**

Le poly(styrène-butadiène-styrène) ou SBS est un caoutchouc dur dont les constituants sont le polystyrène et le polybutadiène.

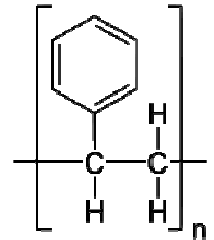
- 1) Comment nomme-t-on un polymère constitué d'au moins deux monomères différents ?

**un copolymère**

- 2) Le styrène a pour formule développée :



- a) Quel est le motif du polystyrène ?

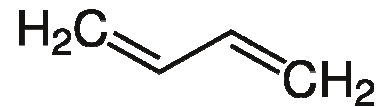


- b) Le PS est-il un polymère thermoplastique ou thermodurcissable ? Justifier.

**C'est un thermoplastique, car sa chaîne est linéaire.**

- 3) Le polybutadiène a pour formule :

- a) Donner la formule semi-développée et le nom du monomère. **Le butadiène**



- b) Le polybutadiène peut-il être réticulé ? Justifier.

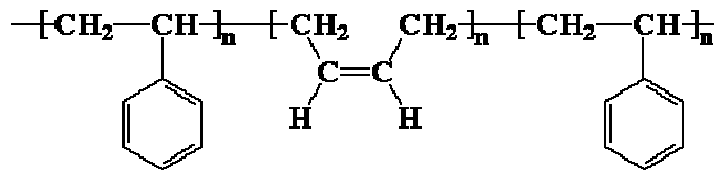
**Oui, car la double liaison résiduelle dans le motif peut réagir à nouveau pour donner un polymère à 3 dimensions.**

- c) Le polybutadiène reste stable aux basses températures mieux que d'autres polymères. Citer des applications du polybutadiène.

**Certaines pièces de voiture (durites, joints) et il entre aussi dans la composition des pneus.**

- 4) Dans le SBS, le premier segment est une longue chaîne de PS, le segment du milieu est une longue chaîne de polybutadiène et le dernier segment est une longue chaîne de PS.

- a) Donner la formule générale du SBS en sachant que l'alcène obtenu est de configuration Z.



- b) Quel(s) segment(s) rende(nt) le SBS dur ? Pour quelle raison ? **Les motifs styréniques**

- c) Quel(s) segment(s) rende(nt) le SBS élastique ? Pour quelle raison ? **Les motifs butadiéniques qui vont permettre une réticulation et conférer au polymère des possibilités plus importantes de déformation avant rupture.**

- d) Donner une application du SBS. **Les pneumatiques, car bonne résistance à l'abrasion.**



## MATIERE D'ŒUVRE : synthèse du NYLON® 6,10

### Matériel individuel

Gants, lunettes  
2 béchers de 150 mL  
1 bécher de 100 mL  
Une baguette en verre  
Un cure-dent

### Réactifs

Solution aqueuse d'éthylène diamine (1g pour 20 mL d'eau) colorée avec quelques grains de fluorescéine. 20 mL en flacon fermé.  
Solution de chlorure de sébacyle dans le cyclohexane (1 mL dans 20 mL de cyclohexane). 20 mL en flacon fermé.

## MATIERE D'ŒUVRE : synthèse de l'acide hexanedioïque

### Matériel individuel

Gants, lunettes  
Ballon monocol de 500 mL  
Agitateur magnétique chauffant (ou agitateur mécanique + chauffe-ballon si tricol disponible)  
Réfrigérant à boules + tuyaux  
Pied de chimie avec pinces  
Thermomètre de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$   
Cristallisateur en pyrex  
Cristallisateur en verre  
Support élévateur  
Valet  
Entonnoir à solide  
Entonnoir à liquide  
Éprouvette de 10 mL  
Éprouvette de 25 mL  
Éprouvette de 200 mL  
Büchner avec joint et filtres ronds  
Fiole à vide + pied de chimie avec pince + trompe à eau + tuyaux  
Bécher de 500 mL  
Baguette en verre  
Pipette de 10 mL + poire d'aspiration  
Pipettes plastiques (jetables)  
Spatule  
Grand morceau de papier filtre  
Petit morceau de papier filtre  
Rouleau de papier pH universel  
Verre de montre ou plateau pour tests de pH  
Coupelle en verre  
Stylo feutre

**Matériel en commun**

Étuve (réglée à 100 °C)

Balance au 1/100 g

(Banc Kofler)

Glace

Eau distillée

**Réactifs**

Cyclohexanone (7 g, flaconné en récipient teinté)

Permanganate de potassium solide : 22 g (petit pot en verre fermé)

Solution d'hydroxyde de sodium à 10 % : environ 20 mL (flacon bouché)

Sulfite de sodium : environ 10 g (petit pot de verre fermé)

Acide chlorhydrique concentré ( $d = 1,18$ ) : 40 mL (dans un flacon bien fermé sous hotte)