## AE 01: SYNTHESE DE L'ACIDE BENZOIQUE: PREMIERE PARTIE. Correction:

cet exercice regroupe une grande partie des connaissances vues cette année

(les réactions acido-basiques seront vues de manière approfondie l'année prochaine)

1 ere étape : 1/ Role de la pierre ponce : système d'agitation, permet la régulation, l'homogénéité de l'ébullition

2/a/Roles du chauffage à reflux : permet d'amener réactifs et produits à l'état gazeux sans perte de matière. De plus , l a température accélère la réaction (en rendant les chocs entre molécules plus nombreux par effet thermique - agitation)

b/Pourquoi chauffe-t-on légèrement? Le réfigérant doit avoir le temps de condenser les espèces à l'état gaz,

pour éviter des pertes de matière.

3/ Quelle est la formule du carbonate de sodium ? Na2CO3 (s)

Quel est son role ? Lors de la dissolution de ce solide dans l'eau apparaît l'ion carbonate qui est une base :

Na2CO3 (s) 
$$\stackrel{\text{H2O (I)}}{\rightarrow}$$
 Na  $^+$ (aq) + CO3  $^2$ -(aq). La réaction doit avoir lieu en milieu basique : Ion spectateur

4/ Quels sont les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu?

Retrouver l'équation : 3 C6H5 - CH2OH (aq) + 4 MnO4 (aq)  $\rightarrow$  3 C6H5 - COO (aq) + 4 MnO2 (s) + 4 H2O (liq) + 1 OH (aq)

$$MnO4^{-}(aq) \rightarrow MnO2$$
 (s) à équilibrer : 1  $MnO4^{-}(aq) + 4 H^{+}(aq) + 3 e^{-} \rightarrow 1 MnO2$  (s) + 2  $H2O$  (liq)

MnO4 (ag) est donc l'oxydant puisque il capte des électrons, le couple Ox/ Red est donc MnO4 (ag) / MnO2 (s)

en milieu acide, on aurait eu affaire à un autre couple : MnO4 (ag) / Mn2+ (ag)

C6H5 -CH2OH (aq)  $\rightarrow$  C6H5 - COO (aq) à équilibrer : 1 C7H8O (aq) + 1 H2O (liq)  $\rightarrow$  1 C7H5O2 (aq) + 5 H (aq) + 4 e C6H5 -CH2OH (aq) est donc le réducteur puisqu'il cède des électrons, le couple Ox/ Red est donc :

C6H5 - COO (aq) / C6H5 - CH2OH (aq)

On multiplie la 1ère ½ équat° électronique par 4, la seconde par 3 afin de faire disparaitre le nombre d'électrons échangés (car ces électrons n'existent pas dans l'eau : ils doivent être échangés lors du contact entre les réactifs).

```
4 \times (1 \text{ MnO4}^{-}(\text{ag}) + 4 \text{ H}^{+}(\text{ag}) + 3 \text{ e}^{-} \rightarrow 1 \text{ MnO2} \text{ (s)} + 2 \text{ H2O (liq)}
            1 C7H8O (aq) + 1 H2O (liq) \rightarrow 1 C7H5O2 (aq) + 5 H (aq) + 4 e )
3 C6H5 - CH2OH (aq) + 4 MnO4 (aq) + 16 H (aq) + 3 H2O (liq) \rightarrow 3 C6H5 - COO (aq) + 4 MnO2 (s) + 8 H2O (liq) + 15 H (aq)
                        + 4 MnO4 (aq) + 1 H (aq)
                                                                \rightarrow 3 C7H5O2 (aq) + 4 MnO2 (s) + 5 H2O (liq)
3 C7H8O (ag)
```

Ici, il a été choisi de faire apparaître l'ion OH (aq) (mais rien n'empêche de s'arrêter à l'équation faisant apparaître les ions H + (aq) ): En ajoutant l'ion OH (aq) à gauche et à droite :

3 C6H5 - CH2OH (aq) + 4 MnO4 (aq) + 1 H + (aq) + 1 OH (aq) 
$$\rightarrow$$
 3 C6H5 - COO (aq) + 4 MnO2 (s) + 5 H2O (liq) + 1 OH (aq)

3 C6H5 -CH2OH (aq) + 4 MnO4 (aq) + 1 H2O (liq) 
$$\rightarrow$$
 3 C6H5 - COO (aq) + 4 MnO2 (s) + 5 H2O (liq) + 1 OH (aq)  
Puisque 1 H (aq) + 1 OH (aq)  $\rightarrow$  1 H2O (liq)

$$3 \text{ C6H5 - CH2OH } (200) + 4 \text{ MpO4}^{-1}(200) \rightarrow 3 \text{ C6H5 - COO}^{-1}(200) + 4 \text{ MpO2} (20) + 4 \text{ H2O} (100) + 1 \text{ OH}^{-1}(200)$$

soit:  ${}^{3}$  C6H5 -CH2OH (ag) +  ${}^{4}$  MnO4 (ag)  $\rightarrow {}^{3}$  C6H5 - COO (ag) +  ${}^{4}$  MnO2 (s) +  ${}^{4}$  H2O (lig) +  ${}^{1}$  OH (ag)

5/ Quel est le réactif limitant?

\* Déterminons La quantité de matière pour l'alcool benzylique, on a introduit un volume V = 2,00 mL (sous hotte); Données: Alcool benzylique C7H8O (lig) M = 108 q.mol<sup>-1</sup>; d = 1,04 soit  $\rho$  (C7H8O (lig)) = 1,04 q.mL<sup>-1</sup>

n (C7H8O (liq)) = m (C7H8O (liq)) / M (C7H8O (liq))

```
= (\rho (C7H8O (liq)) \times V (C7H8O (liq)) / M (C7H8O (liq))
= ( 1,04 \times 2,00 ) / 108 = 1,92 \times 10 ^{-2} mol ( g.mL^{-1} \times mL ) / g.mol^{-1} = mol
```

Remarque ; la limite de solubilité dans l'eau à  $20^{\circ}C$  : 35 q.L<sup>-1</sup> n'est pas atteinte (faire le calcul si nécessaire)

\* Déterminons La quantité de matière pour l'ion permanganate

Données: 100 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration molaire C = 0,30 mol.L-1 en KMnO4 (s) Lors de la dissolution de ce solide dans l'eau apparait l'ion permanganate qui est un oxydant (comme on va le voir):

KMnO4 (s) 
$$\xrightarrow{\text{H2O (I)}}$$
  $\xrightarrow{\text{K}^{+}(aq)}$   $\xrightarrow{\text{K}^{+}(aq)}$   $\xrightarrow{\text{Ion spectateur}}$   $\xrightarrow{\text{Ox}}$   $\xrightarrow{\text{In (MnO4}^{-}(aq))} = [\begin{array}{ccc} \text{MnO4}^{-}(aq) & \text{Is (solution)} \\ & = 0.30 & \times 0.100 & = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ & & = 0.100 & = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ & & = 0.000 & = 0.000 & = 0.000 & = 0.000 & = 0.000 & = 0.000 & = 0.00000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.0000 & = 0.00000 & = 0.00000 & = 0.00000 & = 0.000000 & = 0.0000000 & = 0.000000 & = 0.000000$ 

```
Réactif limitant?
* Remarque : l'ion permanganate est introduite en quantité de matière de même ordre de grandeur que l'alcool benzylique,
Vu le nb stoechio pour l'ion permanganate 4 et le nb stoechio 3 pour l'alcool, on doit réaliser un calcul
Le raisonnement général est rappelons-le. :
L'équation de réact° est: 3 C6H5 - CH2OH (ag) + 4 MnO4 (ag) → 3 C6H5 - COO (ag) + 4 MnO2 (s) + 4 H2O (lig) + 1 OH (ag)
État ini
                                                             n (C7H8O (lig))
                                                                                                 n (MnO4 (ag))
Or n (C7H8O (liq)) / 3 < n (MnO4^{-}(aq)) / 4.
En effet: n (C7H8O (jig)) / 3 = 6.42 \times 10^{-4} \text{ mol et } n (MnO4^{-1}(ag)) / 4 = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.
L'alcool benzylique est le réactif limitant.
6/ Que reste-t-il à la fin des 20 minutes dans le ballon?
Difficile de répondre... On considérera en 1ère que la réaction est totale ... et qu'il reste des ions permanganate.
2<sup>eme</sup> étape :
1/ Ecrire la réaction entre les ions permanganate et les ions sulfites 503 <sup>2</sup>-(aq) sachant que les couples sont :
                                                                          MnO4^{-}(ag)/MnO2(s) et SO4^{2-}(ag)/SO3^{2-}(ag)
Remarque: Les ions sodium de la solution aqueuse de sulfite de sodium seront spectateurs
2 \times (1 \text{ MnO4}^{-}(\text{ag}) + 4 \text{ H}^{+}(\text{ag}) + 3 \text{ e}^{-} \rightarrow 1 \text{ MnO2} (\text{s}) + 2 \text{ H2O} (\text{lig})
                     1 SO3 ^{2} - (aq) + 1 H2O (liq) \rightarrow 1 SO4 ^{2} - (aq) + 2 H ^{+}(aq) + 2 e ^{-})
 2 \, \text{MnO4}^{-}(\text{aq}) + 3 \, \text{SO3}^{-2} - (\text{aq}) + 8 \, \text{H}^{-1}(\text{aq}) + 3 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{s}) + 4 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO4}^{-2} - (\text{aq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{aq}) + 3 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{s}) + 4 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO4}^{-2} - (\text{aq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{aq}) + 3 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{s}) + 4 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO4}^{-2} - (\text{aq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{aq}) + 3 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{s}) + 4 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO4}^{-2} - (\text{aq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{aq}) + 3 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{s}) + 4 \, \text{H2O} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO4}^{-2} - (\text{liq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO3}^{-2} - (\text{liq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO3}^{-2} - (\text{liq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{liq}) \\ \rightarrow 2 \, \text{MnO2} \, (\text{liq}) + 3 \, \text{SO3}^{-2} - (\text{liq}) + 6 \, \text{H}^{-1}(\text{liq}) \\ \rightarrow 3 \, \text{MnO3}^{-2} + (\text{liq}) + 3 \, \text{MnO3}^{-2} + (\text{liq}) + 3 \, \text{MnO3}^{-2} + (\text{liq}) + (
soit: 2 MnO4 (ag) + 3 SO3 ^2 (ag) + 2 H ^+ (ag) \rightarrow 2 MnO2 (s) + 1 H2O (lig) + 3 SO4 ^2 (ag)
Si on choisit de faire apparaître la formation d'ion OH (aq), en ajoutant l'ion 2 OH (aq) à gauche et à droite :
On obtient : 2 MnO4 (aq) + 3 SO3 ^2 (aq) + 1 H2O (liq) \rightarrow 2 MnO2 (s) + 3 SO4 ^2 (aq) + 2 OH (aq)
2/ Pourquoi fait-on une filtration sur buchner pour éliminer le dioxyde de manganèse?
Pour extraire le dioxyde de manganèse, qui manifestement est un solide : (s) dans équat° de réaction!
3/ Que recueille-t-on? le filtrat ou le gateau?
le filtrat contient de l'eau (solvant), des ions benzoate C6H5COO (aq) (produit de la réaction), des ions sulfate SO4 2 - (aa)
et des ions hydroxyde OH (aa)
le gateau le dioxyde de manganèse (solide)
3<sup>ème</sup> étape :
1/a/Pourquoi ajoute-on une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (contenant les ions H<sup>+</sup>(aq) et Cl<sup>-</sup>(aq)?
Les ions benzoate C6H5COO (ag) sont basiques, on les fait réagir avec un acide H<sup>+</sup>(ag), il se formera l'acide benzoique
L'ion Cl (aq) est spectateur.
     b/ Ecrire l'équation : \frac{C_6H_5COO}{(aa)} + H^{\dagger}(aa) \rightarrow \frac{C_6H_5COOH}{(aa)} + H_2O(lia)
2/ Pourquoi a-t-on mis le mélange dans un bain eau glace?
La solubilité de l'acide benzoique diminue avec la température, il se formera plus d'acide benzoique à l'état solide.
3/ Calculer la masse théorique d'acide benzoique que l'on devrait obtenir.
On considérera en 1ère que la réaction est totale...
L'équation de réact° est : \frac{3 \text{ C6H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}}{(aq)} + \frac{4 \text{ MnO4}}{(aq)} \rightarrow \frac{3 \text{ C6H}_5 - \text{COO}}{(aq)} + \frac{4 \text{ MnO2}}{(s)} + \frac{4 \text{ H2O}}{(liq)} + \frac{1 \text{ OH}}{(aq)}
État ini
                                                             n (C7H8O (liq)) n (MnO4 (aq))
                                                                                                                                                        0
État fin
                                                                                                                                            n (C7H8O (liq))
Les nb stecohio sont identiques pour l'acide benzoique et l'ion benzoate (qui lors de la réaction de précipitation s'est
totalement transformé en acide benzoique) :
```

```
n (C6H5 - COOH (s)) fin précipitat^{\circ} = n (C6H5 - COO^{-}(aq)) fin = n (C7H8O (liq)) ini = 1,92 \times 10^{-2} mol
n (C6H5 - COOH (s)) fin précipitat^{\circ} = m (C6H5 - COOH (s)) fin \times M (C6H5 - COOH (s)) fin = 1,92 \times 10^{-2} \times 122 = 2,3 g
                                                                                                                                \times g.mol<sup>-1</sup>
```