

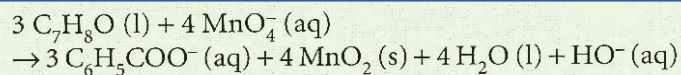
Correction : SYNTHÈSE DE L'ACIDE BENZOÏQUE

Voie d'oxydation n° 2

Dans un ballon bicol, introduire 2,0 mL d'alcool benzylique (densité : 1,042), 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce.

Porter le mélange à ébullition douce, puis introduire, par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée et goutte à goutte, 120 mL de solution de permanganate de potassium de concentration $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation de la réaction se produisant dans le ballon est :



Au bout de 10 minutes d'ébullition douce, éliminer l'excès d'ions permanganate en ajoutant 5 mL d'éthanol. Refroidir le ballon, puis filtrer son contenu sur Büchner.

Récupérer le filtrat et le verser dans un erlenmeyer placé dans de la glace pilée. Ajouter alors une solution d'acide chlorhydrique à $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1 : un précipité blanc se forme.

Une fois purifié et séché, on récupère une masse de 1,9 g d'une espèce chimique **B**.

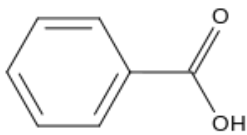
Acide benzoïque: Classification de la substance

Conformément au règlement (CE)

n° 1272/2008 et ses adaptations.

- Lésions oculaires graves, Catégorie 1
- Cette substance ne présente pas de danger pour l'environnement. Aucune atteinte à l'environnement n'est connue ou prévisible dans les conditions normales d'utilisation.
- Irritation des voies respiratoires

Acide benzoïque



$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 / \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$

$M = 122 \text{ g/mol}$

$s = 2,9 \text{ g/L}$ dans l'eau à 20°C , soluble à chaud

$T_{\text{fusion}} = 122^\circ\text{C}$.



Explosif



Inflammable



Comburant



Gaz sous pression



Corrosif



Toxicité aiguë



Danger pour la santé



Nocif ou irritant



Dangereux pour l'environnement

Les 9 pictogrammes de sécurité

Questions (Elles prennent beaucoup question traités lors de l'(AE) 01)

1/ D'après les documents quels pictogrammes mettriez-vous sur une bouteille contenant de l'acide benzoïque ?



Corrosif



Danger pour la santé

2/ Quelles mesures de sécurité allez-vous utiliser pendant ce TP ?

Port de gants, lunettes, utilisation d'une hotte au moins lors du prélèvement (laboratoire ventilé)

3/ Quelles sont les quatre étapes d'une synthèse ? **réaction, isolement (ou séparation de l'espèce recherchée), purification, analyse de qualité**

4/ Retrouver l'équation de la réaction **Voir partie de l'énoncé encadrée en vert**

5/ Calculer les quantités de matière initiales :

* en **alcool benzylique**, (voir **(AE) 01**)

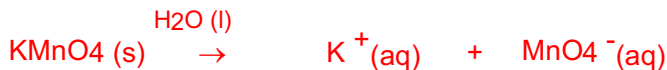
On a introduit un volume $V = 2,00 \text{ mL}$ (sous hotte) ; (voir **Correction (AE) 01**) $n(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}(\text{liq})) = 1,92 \times 10^{-2} \text{ mol}$

* en **ion permanganate**

Données : 120 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire

$C = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ en **$\text{KMnO}_4(\text{s})$**

Lors de la dissolution de ce solide dans l'eau apparaît l'ion permanganate qui est un oxydant :



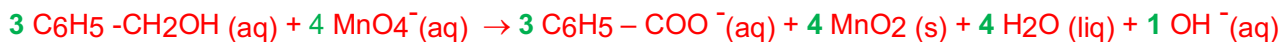
$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_4^-(\text{aq})) &= [\text{MnO}_4^-(\text{aq})] \times V(\text{solution}) = C(\text{KMnO}_4(\text{s})) \times V(\text{solution}) \\ &= 0,25 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,120 \text{ L} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

6/ Déterminer le réactif limitant :

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

L'équation de réact° est :



État ini $n(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}(\text{liq}))$ $n(\text{MnO}_4^-(\text{aq}))$

Or $n(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}(\text{liq})) / 3 < n(\text{MnO}_4^-(\text{aq})) / 4$.

En effet : $n(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}(\text{liq})) / 3 = 6,42 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{MnO}_4^-(\text{aq})) / 4 = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

L'**alcool benzylique** est le réactif limitant.

7/ Calculer le rendement de la réaction

Données : $M(\text{acide benzoïque}) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(\text{alcool benzylique}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$

Les nb stœchiométriques sont identiques pour l'acide benzoïque et l'ion benzoate (qui lors de la réaction de précipitation s'est totalement transformé en acide benzoïque) : (voir **Correction (AE) 01**)

$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}))_{\text{fin précipitat}^\circ} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}))_{\text{fin}} = n(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}(\text{liq}))_{\text{ini}} = 1,92 \times 10^{-2} \text{ mol}$

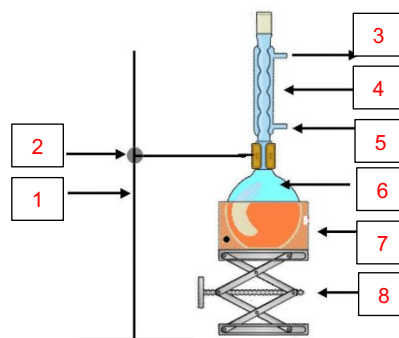
$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}))_{\text{fin précipitat}^\circ} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}))_{\text{fin}} \times M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}))_{\text{fin}} = 1,92 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 122 \text{ g.mol}^{-1} = 2,3 \text{ g}$

Le rendement consiste à comparer la quantité de matière de produit recueillie expérimentalement par rapport à celle attendue théoriquement (si la réaction était totale)

$$\begin{aligned} \eta &= n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}))_{\text{recueillie}} / n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}))_{\text{attendue}} = 1,9 / 2,3 \\ &= 83 \% \end{aligned}$$

8/ a/ Voici le schéma du montage à reflux. Compléter les flèches

- 1 : Support
- 2 : Noix et pince
- 3 : Sortie d'eau
- 4 : réfrigérant à boules (ou Colonne à reflux)
- 5 : Arrivée d'eau
- 6 : Ballon
- 7 : Chauffe-ballon
- 8 : Support élévateur à croisillon ou « boy »



b/ Quel est le rôle du réfrigérant ? Expliquer en détail son principe de fonctionnement.

Les tubes réfrigérants sont utilisés dans les montages expérimentaux de chimie organique pour refroidir et condenser des espèces chimiques présentes sous forme de gaz. Les réfrigérants sont principalement utilisés pour récupérer un liquide, ou distillat, lors d'une distillation, ou pour éviter des pertes de matière par évaporation notamment dans le cas d'un chauffage à reflux.

c/ Pourquoi chauffe-t-on ? (voir **Correction (AE) 01 question 2a)**)

d/ A quoi sert la pièce ponce ? (voir **Correction (AE) 01 question 1)**)

e/ Justifier le sens de circulation de l'eau

Ce sens de circulation d'eau est plus efficace en terme d'échange d'énergie (thermique). Toutefois sur un montage de chimie cet effet est négligeable car en pratique on travaille avec des débits d'eau bien plus importants que ce qui est nécessaire (l'eau en sortie du réfrigérant n'est même pas réchauffée). La raison principale pour se brancher en bas est simplement pour remplir totalement le réfrigérant.

... Le fait que l'eau froide étant en bas et l'eau réchauffée en haut à cause de la circulation, le volume de vapeur dans le réfrigérant est plus faible, et cela peut améliorer la qualité de la séparation des différents composants. Le sens de circulation de l'eau est l'inverse de celui de la vapeur. Si l'eau arrivait par le haut, elle ne ferait que passer trop rapidement dans le réfrigérant sans prendre correctement le temps de refroidir.

f/ A quoi sert l'élevateur ? (voir énoncé (AE) 01) baisser le ballon si la réaction s'emballe

9/ Pour éliminer l'excès d'ions permanganate, on aurait pu utiliser les ions sulfite $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$

a/ Ecrire la réaction entre les ions permanganate et les ions sulfites $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$

sachant que les couples sont $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2(\text{s})$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ (voir Correction (AE) 01 2^{ème} étape : 1/)

b/ Comment s'aperçoit-on qu'il n'y a plus d'ions permanganate ? (voir seconde étape énoncé (AE) 01)

10/ a/ Quel est le rôle d'une filtration sur Büchner ?

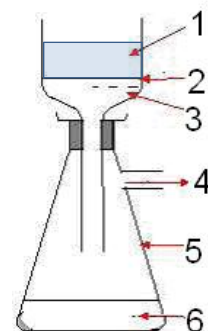
Le contenu de l'entonnoir Büchner est aspiré vers la fiole de récupération (à vide).

Le filtre posé dans le fond de l'entonnoir Büchner sépare le solide du liquide.

Le solide (résidu de filtration, le solide déposé sur le milieu filtrant est appelé le gâteau 1), qui reste dans le haut de l'entonnoir Büchner, est alors récupéré plus efficacement et plus rapidement : il est beaucoup plus sec que lors d'une filtration simple.

Ce montage, adapté au travail de laboratoire, est souvent utilisé pour isoler le produit de synthèse d'une réaction lorsque ce produit est un solide en suspension.

Outre le fait d'isoler un solide, la filtration est aussi une étape de purification : les impuretés solubles dans le solvant utilisé pour le lavage sont éliminées dans le filtrat (liquide).



b/ Pourquoi la fait-on sous vide ? Voir plus haut

c/ Compléter la numérotation du schéma de la filtration sur Büchner.

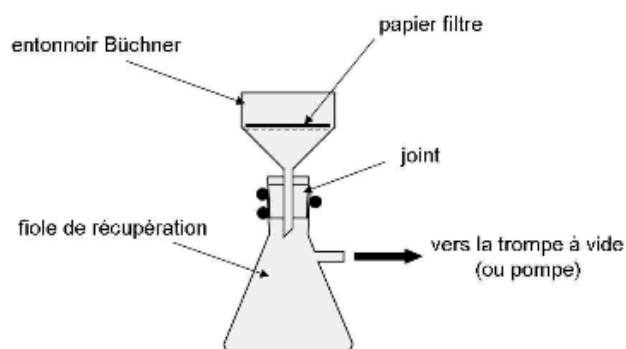
d/ Quelle espèce chimique est éliminée lors de la première filtration dans le protocole ? **dioxyde de manganèse**
Justifier en s'aidant de l'équation $\text{MnO}_2(\text{s})$ formule du produit présent dans l'équation de réaction

e/ Pourquoi récupère-t-on le filtrat ? **Le filtrat contient les ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ solubles dans l'eau.**

f/ Justifier l'opération : « Ajouter ... à 6 mol.L^{-1} ».

Le but est d'obtenir l'acide benzoïque (solide insoluble dans l'eau), il faut donc une étape supplémentaire : les ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ doivent réagir avec un acide (qui doit être en large excès, on utilise ici une forte concentration molaire afin de ne pas avoir un volume important à ajouter).

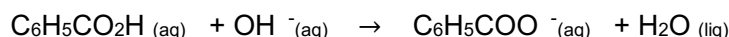
g/ Ecrire l'équation chimique correspondante à l'ajout d'acide chlorhydrique (voir 3^{ème} étape correction (AE) 01)



Pour vérifier la pureté de l'acide benzoïque on réalise un dosage acidobasique/

On prépare une solution S en préparant 0,250 g de produit brut dans exactement 100,0 mL d'eau distillée chaude.

On dose par titrage 20,0 mL de la solution S d'acide benzoïque par une solution aqueuse titrante de soude (ou hydroxyde de sodium) contenant les ions OH^- et Na^+ à $0,0400 \text{ mol/L}$



11/ a/ Pourquoi fait-on la dissolution dans de l'eau chaude ?

Afin de dissoudre le maximum de quantité d'acide benzoïque (voir données solubilité acide benzoïque énoncé (AE) 01)

b/ Donner le protocole de la dissolution (adapter le protocole en changeant la valeur de la masse :

« Préparer une solution titrée par dissolution » <http://chimphys.online.fr/chimphys2ndactivitechimieexperimentale.htm>)

c/ On obtient une équivalence à 9,10 mL. Déterminer la pureté du produit

Cette question n'est pas au programme de 1^{ère} Spé mais c'est un petit pas vers la Terminale qui vous est demandé ici : vous verrez qu'on peut repérer une équivalence, comme dans un titrage d'oxydoréduction (soit par changement de couleur, soit par mesure d'une grandeur physique, le sujet ici ne donne pas la méthode utilisée). Les nombres stœchiométriques sont identiques (1) pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ et $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$

A l'équivalence, les 2 réactifs, à l'état final ont des quantités de matière nulles, ce qui implique :

$$\begin{aligned}n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})})_{\text{ini}} &= n(\text{OH}^-_{(\text{aq})})_{\text{ini}} \\n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})})_{\text{ini}} &= [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{ini}} \times V_{(\text{solution OH}^-_{(\text{aq})})} \\&= [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{ini}} \times V_{(\text{solution OH}^-_{(\text{aq})})} \\&= 0,040 \times 9,10 \times 10^{-3} \\&= 3,64 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) &= n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) \times M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) \\&= 3,64 \times 10^{-4} \times 122 = 4,4 \times 10^{-2} \text{ g}\end{aligned}$$

La solution testée est 5 fois diluée (facteur de dilution) puisque le volume d'échantillon prélevée n'est que de 20,0 mL sur les 100 mL de la solution.

La masse de produit brut mis dans la fiole de 100 mL est :

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) = 5 \times 4,4 \times 10^{-2} = 2,2 \times 10^{-1} \text{ g} = 0,220 \text{ g}$$

$$\text{Pureté} : 0,220 / 0,250 = 0,88 = 88 \%$$

Pour être sûr du résultat précédent, on réalise une CCM. On prépare :

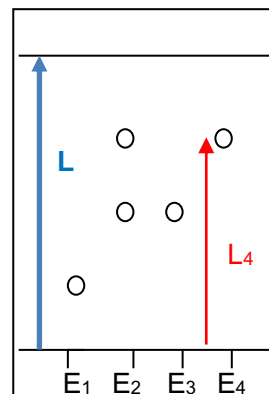
- Une solution de référence (appelée E_1) de benzaldéhyde pur
- Une solution (appelée E_2) de l'acide benzoïque fabriqué dans le TP
- Une solution de référence (appelée E_3) d'acide benzoïque pur
- Une solution de référence (appelée E_4) d'alcool benzylique.

L'éluant est un mélange de cyclohexane et d'acétone.

On obtient le chromatogramme suivant.

12/ a/ Que signifie CCM ? Chromatographie sur Couche Mince

La phase stationnaire est une couche mince : feuille de papier spéciale ou plaque d'aluminium recouvert d'une couche de silice (blanche)



b/ Quelles sont les trois intérêts d'une chromatographie : <https://www.lachimie.fr/analytique/chromatographie/>

La chromatographie est une méthode séparative qui permet l'identification (on utilise généralement une référence pure) et le dosage (en Chromatographie Phase Gazeuse) des différents composés d'un mélange.

c/ Sur quel phénomène physique se base-t-elle ?

Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire (qui retient - papier par exemple) et la phase mobile (qui entraîne - éluant).

d/ Quelle est l'opération que l'on a à faire en premier quand on a à faire une CCM en TP ?

Remplir la cuve d'éluant (phase mobile), boucher, agiter et laisser reposer de manière à ce que les vapeurs – gaz au-dessus des liquides constituant l'éluant - occupent de manière uniforme le volume

e/ Calculer le rapport frontal de l'acide benzoïque pur : sans unité, $R_f = L_4 / L$

On calcule le pourcentage de distance parcourue par l'espèce par rapport à la distance totale parcourue par l'éluant (à l'arrêt de la CCM). Avec le même éluant, dans les mêmes conditions, le rapport frontal n'est pas modifié si on arrête par exemple la CCM plus tôt (mais la valeur est moins précise néanmoins). Avantage : méthode reproductible, R_f caractéristique

f / Interpréter le résultat obtenu pour le produit fabriqué

Chaque tâche correspond à une seule espèce chimique (si l'éluant est bien choisi et sépare bien les espèces). La solution (appelée E_2) de l'acide benzoïque fabriqué dans l'AE contient 2 espèces chimiques, celle contenue dans la solution de référence (appelée E_3) : l'acide benzoïque et celle présente dans la solution de référence (appelée E_4) l'alcool benzylique. En effet dans l'échantillon (appelée E_2), on voit une tâche au même rapport frontal que : celle de l'acide benzoïque de référence
celle de l'alcool benzylique de référence

La réaction n'est pas été totale car il reste de l'alcool benzylique (qui est le réactif limitant).

13/ Que proposeriez-vous comme opération pour obtenir de l'acide benzoïque pur ? Recristallisation
Expliquer son principe. Voir énoncé (AE) 02

14/ Une fois réalisée proposer une autre technique pour vérifier la pureté du produit obtenu. Sur quelle constante physique joue-t-on ? Mesure de la température de fusion (banc Kofler) Voir énoncé (AE) 02