

Correction TP synthèse

Analyse du protocole

- 1- On chauffe le milieu réactionnel pour accélérer la réaction.
- 2- Le montage à reflux empêche la perte de matière (les vapeurs créées par le chauffage sont condensées au niveau du réfrigérant à bulles et retournent dans le ballon).
- 3- La filtration sur Büchner (ou "sous vide" ou encore "sous pression réduite") permet d'accélérer la filtration.

Observations

- 4- Le mélange réactionnel, d'abord violet, devient marron.
- 5- Le filtrat obtenu après la filtration est incolore.
(important pour la suite)
- 6- Lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique, on observe l'apparition d'un précipité blanc.

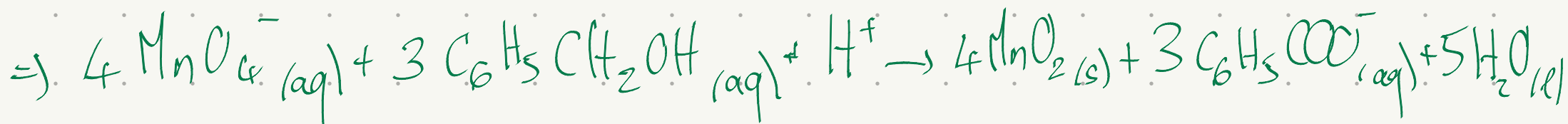
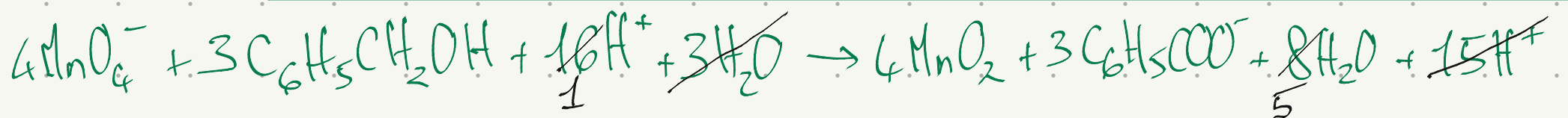
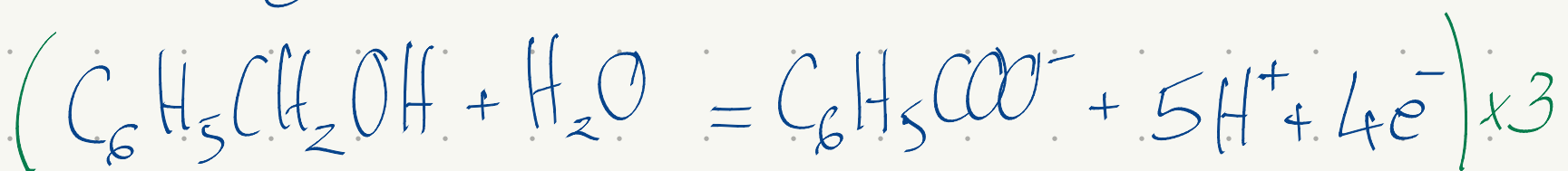
Interprétations

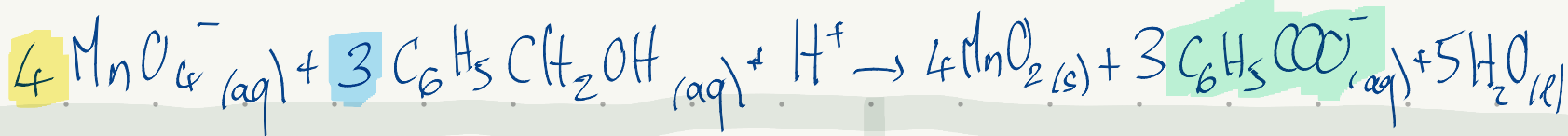
Document 1 : Données physico-chimiques				
La réaction réalisée pendant la phase de transformation met en jeu les couples oxydant-réducteur suivants : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{MnO}_2 (\text{s})$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- (\text{aq}) / \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq})$				
Espèce chimique	Permanganate de potassium	Oxyde de manganèse	Acide benzoïque	Alcool benzylique
Solubilité dans l'eau	soluble	insoluble	1,5 g.L ⁻¹ à 10°C 2,4 g.L ⁻¹ à 25°C 68 g.L ⁻¹ à 95°C	soluble
Couleur	violet	solide marron	solide blanc	incolore
Masse molaire moléculaire	158 g.mol ⁻¹	86,9 g.mol ⁻¹	122 g.mol ⁻¹	108 g.mol ⁻¹
Densité				1,04

7. Réduction des ions permanganate MnO_4^- en dioxyde de manganèse MnO_2 :



Oxydation de l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ en ions benzoates $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$:





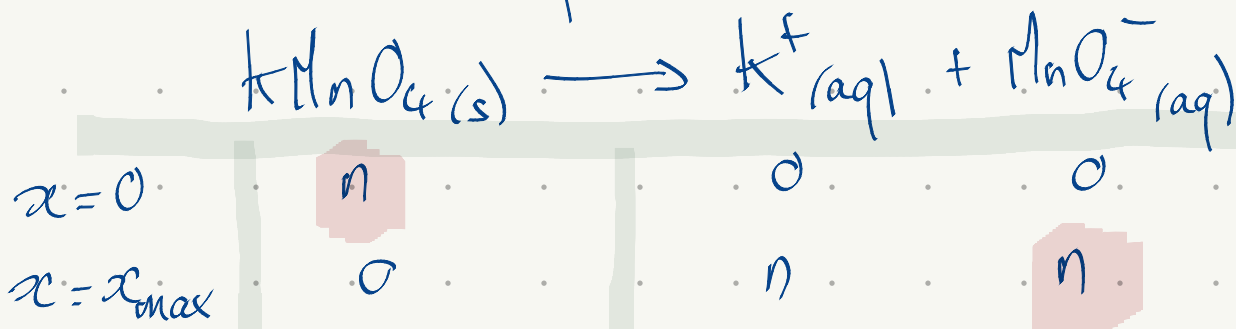
$x=0$	n_{i1}	n_{i2}	x	0	0	x
x	$n_{i1} - 4x$	$n_{i2} - 3x$	x	$4x$	$3x$	x
x_{max}	$n_{i1} - 4x_{\text{max}}$	$n_{i2} - 3x_{\text{max}}$	x	$4x_{\text{max}}$	$3x_{\text{max}}$	x

Quantité initiale d'ions permanganates n_{i1} :
On a placé dans le ballon 4,5 g de permanganate de potassium $\text{KMnO}_4 (\text{s})$.

Cela représente une quantité de matière

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{m}{M(\text{KMnO}_4)} = \frac{4,5}{158} = 28 \text{ mmol}$$

On suppose que le permanganate de potassium se dissocie totalement en solution aqueuse :



Donc $n_{i1} = n(\text{KMnO}_4) = 28 \text{ mmol}$

Quantité initiale d'alcool benzylique n_{i2}

On a le volume V , la densité d et la masse molaire M :

$$d \xrightarrow{\rho_{\text{eau}}} \rho : \rho = d \times \rho_{\text{eau}} = 1,04 \times 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 1,04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$V \xrightarrow{\rho} m \quad m = V \times \rho = 2,6 \text{ mL} \times 1,04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 2,7 \text{ g}$$

$$m \xrightarrow{M} n \quad n_{i2} = \frac{m}{M} = \frac{2,7 \text{ g}}{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 25 \text{ mmol}$$

• Détermination du réactif limitant :

- hyp1: le permanganate est limitant

$$\Rightarrow n_{i1} - 4x_{\max 1} = 0 \Leftrightarrow x_{\max 1} = \frac{n_{i1}}{4} = \frac{28}{4} = 7,0 \text{ mmol}$$

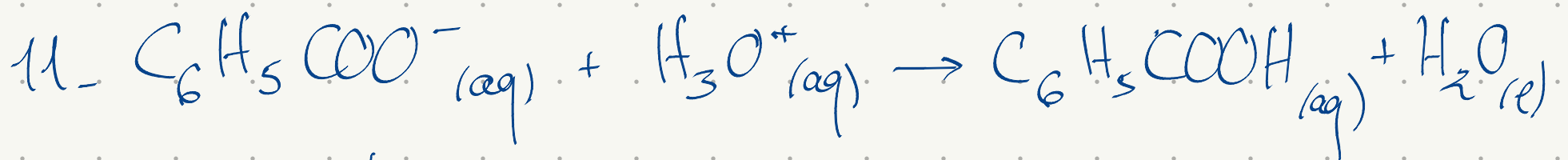
- hyp2: l'alcool benzylique est limitant :

$$\Rightarrow n_{i2} - 3x_{\max 2} = 0 \Leftrightarrow x_{\max 2} = \frac{n_{i2}}{3} = \frac{25}{3} = 8,3 \text{ mmol}$$

- CCL: $x_{\max 1} < x_{\max 2}$ donc ce sont les ions permanganates qui sont limitants.

9. Parmi les espèces dissoutes que l'on peut retrouver dans le mélange réactionnel, seuls les ions permanganates sont colorés. Or il s'agit du réactif limitant dans notre réaction, donc si la réaction est bien totale, les ions permanganates disparaissent et il ne reste en solution que des espèces incolores $\Rightarrow$ filtrat incolore.

10. Le solide blanc éliminé lors de la 1^{ère} filtration est le dioxyde de manganèse $\text{MnO}_2(s)$ produit par la réaction.



12. L'acide benzoïque formé par la réaction est très peu soluble dans l'eau à température ambiante $\Rightarrow$ la solution est donc très vite saturée et il cristallise.

⊗ Proverons que la concentration en masse de l'acide est supérieure à sa solubilité à 25°C ($2,4 \text{ g.l}^{-1}$).

À ce moment du TP, on a théoriquement moins de 200 mL de solution (les 102,6 mL du mélange + l'eau utilisé pour la filtration).

Or la quantité d'acide formé vaut la quantité d'ions benzoates formés par la 1^{ère} réaction (on suppose que la réaction avec les ions hydronium H_3O^+ est totale et que H_3O^+ est en excès).

$$\Rightarrow n_{C_6H_5COOH} = 3 x_{max} = 21 \text{ mmol}$$

Cela représente une masse de $21 \cdot 10^{-3} \times 122 = 2,6 \text{ g}$

Et comme le volume est largement inférieur à 1 L, on a bien une concentration en masse supérieure à $2,4 \text{ g.L}^{-1}$ et donc on observe une cristallisation de l'acide benzoïque.

13. On souhaite perdre le moins possible d'acide benzoïque dans le filtrat. Or plus la solution est froide, moins l'acide est soluble et donc moins il se retrouve dissout en solution et donc perdu dans le filtrat.

14. Si le produit d'intérêt avait été soluble dans le solvant, on aurait utilisé une extraction par solvant (ou extraction liquide-liquide) pour l'isoler.

15. Pour purifier un solide, on peut utiliser un montage de recristallisation.

Le montage de recristallisation est un montage à reflux dans lequel on introduit le produit brut solide et un solvant. Après avoir chauffé puis refroidi le mélange, le produit à purifier cristallise alors que les impuretés restent en solution.

Pour purifier un liquide, on utilise un montage de distillation fractionnée.

La distillation fractionnée permet de séparer les constituants d'un mélange liquide : on récupère les espèces par température d'ébullition croissante.

Conclusion

16. La chromatographie repose sur la différence d'affinité d'espèces chimiques à identifier entre deux phases :

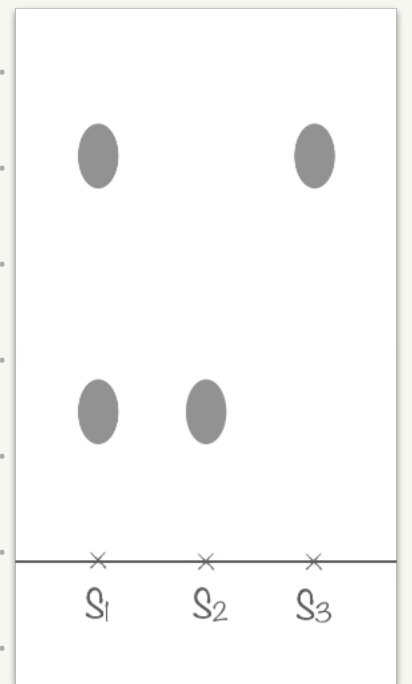
- une phase mobile : l'éluant (solvant) qui entraîne plus ou moins les espèces suivant leur affinité avec le solvant.

- une phase stationnaire : un support fixe qui retient différemment chaque constituant.

Dans le cas de la chromatographie sur couche mince (CCM), la phase stationnaire est constituée de micro grains de silice déposés sur une plaque et l'éluant monte sur la plaque par capillarité.

17. Le produit de synthèse obtenu donne deux tâches $\Rightarrow$ il s'agit d'un mélange. Chaque tâche monte à la même hauteur qu'une des témoins et permet donc de les identifier.

$\Rightarrow$ Le produit obtenu contient à la fois de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique.



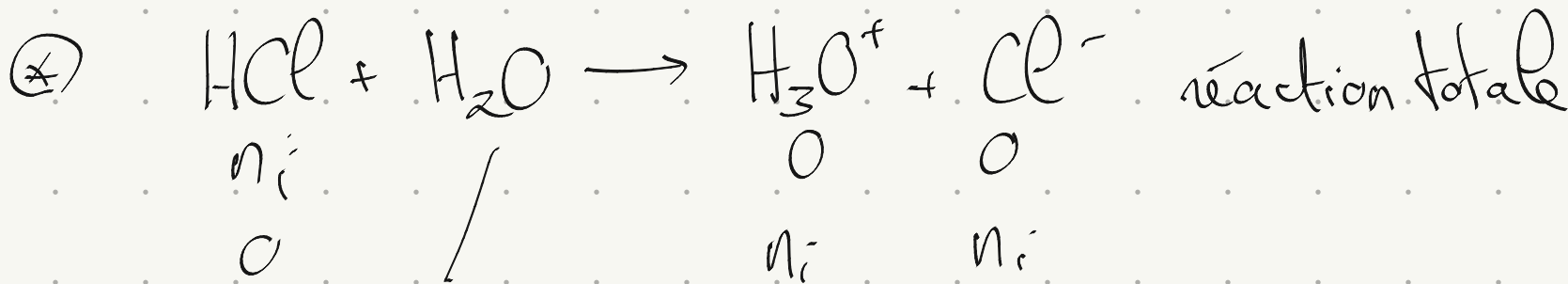
Il n'est pas illogique de retrouver de l'alcool benzylique dans le produit puisqu'on a déterminé que c'était le réactif en excès. Par contre cela veut dire qu'on a pas bien su isoler et purifier le produit d'intérêt (l'acide benzoïque).

18 - D'après le tableau d'avancement de la question 7, on peut former $3x_{\max} = 3 \times 7,0 = 21 \text{ mmol}$ d'ions benzoates. Les ions benzoates réagissent ensuite avec les ions hydronium H_3O^+ dans une réaction qu'on suppose totale avec une stœchiométrie de 1 ion benzoate pour 1 acide benzoïque. De plus, les ions hydronium sont en large excès (*). Par conséquent, on forme 21 mmol d'acide benzoïque. D'où $m_{\text{théo}} = n \times M = 21 \cdot 10^{-3} \times 122 = 2,6 \text{ g}$.

19. $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} = \frac{1,4}{2,6} \leftarrow \text{exemple}$
 $= 53\%$

Pourquoi pas plus?

- On pourrait penser que la réaction n'est pas totale mais le filtrat incolore nous prouve qu'elle l'est bien!
- L'explication la plus probable est qu'une bonne partie de l'acide benzoïque est passé dans le filtrat lors de la 2^e filtration.



$n_i = C \times V = 2 \text{ mol.L}^{-1} \times 40 \text{ mL} = 80 \text{ mmol}$