

But du TP : Découvrir les étapes d'une synthèse.

Document 1 : Principe de la synthèse de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque C_6H_5COOH est un conservateur utilisé par l'industrie alimentaire notamment dans les boissons allégées en sucre. Au laboratoire, il est synthétisé en oxydant l'alcool benzylique C_7H_7OH par l'ion permanganate MnO_4^- selon la réaction totale :



La synthèse est réalisée en milieu basique (à $pH \approx 12$), car l'acide benzoïque est alors présent sous forme d'ion benzoate $C_6H_5COO^-_{(aq)}$, très solubles dans l'eau.

Après séparation des phases solide et liquide par filtration sur Büchner, la phase liquide contenant l'ion benzoate est acidifiée. L'acide benzoïque précipite ; il est alors récupéré par filtration.

Note : Lorsqu'une synthèse est réalisée à partir de réactifs possédant déjà une partie de la molécule recherchée, le procédé est appelé hémisynthèse.

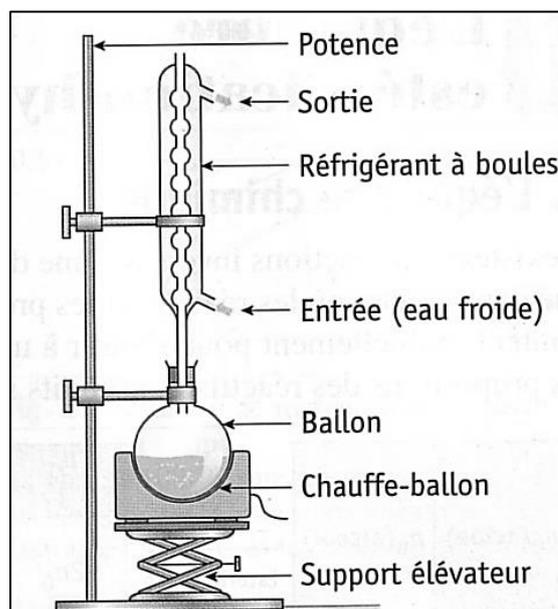
Document 2 : Protocole expérimental

Protocole expérimental

Synthèse de l'ion benzoate

- Dans un ballon de 250 mL, introduire 2,0 mL d'alcool benzylique, puis 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce.
- Introduire 120 mL d'une solution S violette de permanganate de potassium à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Réaliser le montage de chauffage à reflux ci-contre.
- Alimenter en eau le réfrigérant puis porter le mélange à ébullition douce. Laisser se poursuivre l'ébullition douce pendant 10 min environ. Arrêter le chauffage tout en maintenant la circulation d'eau dans le réfrigérant.
- La solution obtenue est violette. Ajouter, goutte à goutte quelques millilitres d'éthanol, jusqu'à décoloration de la phase liquide.

Note : On chauffe afin de faciliter la réaction, et la pierre ponce permet de réguler l'ébullition du mélange



Protocole expérimental

Extraction de l'acide benzoïque formé

- Retirer le ballon du montage.
 - Refroidir le ballon, tout d'abord à l'air, puis dans un bain marie d'eau froide.
 - À l'aide d'un filtre Büchner, filtrer sous vide le mélange réactionnel obtenu.
 - Verser le filtrat dans un erlenmeyer placé dans de la glace pilée.
 - Ajouter prudemment une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1 : un précipité blanc se forme.
 - Filtrer le mélange sur Büchner.
 - Rincer le solide avec de l'eau glacée.
 - Essorer les cristaux entre deux feuilles de papier-filtre puis les recueillir dans une coupelle de masse connue et les mettre à sécher à l'étuve.
- Une fois que ces cristaux sont secs, déterminer leur masse m .

Protocole expérimental

Caractérisation du produit obtenu

- Préparer une cuve à chromatographie contenant 6 mL de cyclohexane et 3 mL de propanone (éluant).
- Verser 1 mL d'éluant dans trois tubes à essais notés de T_1 , T_2 et T_3 .
- Introduire dans T_1 une goutte d'alcool benzylique, dans T_2 quelques grains du solide obtenu et dans T_3 une petite pointe de spatule d'acide benzoïque commercial.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince du contenu de chacun des trois tubes et révéler les tâches sous UV.

Document 3 : Rendement d'une synthèse

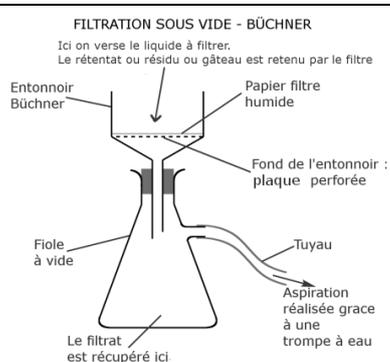
Le rendement d'une synthèse, noté r , est égal au quotient de la quantité n_{exp} de produit obtenu lors de la synthèse, par la quantité maximale n_{max} de produit attendu (par calcul de l'avancement maximum). Cette grandeur peut aussi se calculer avec les masses.

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}} = \frac{m_{exp}}{m_{max}}$$

Un rendement est une grandeur sans unité.

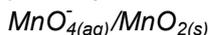
Document 4 : Filtration sous vide sur Büchner

Une trompe à eau ou une pompe aspire l'air contenu dans la fiole de garde. Ainsi il y a une différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur des fioles : le contenu de l'entonnoir Büchner est aspiré vers la fiole à vide. Le filtre posé dans le fond de l'entonnoir Büchner sépare le solide du liquide.



Données :

Couples oxydant/réducteur :



Masse volumique de l'alcool benzylique à 25°C :

$$\rho_{\text{alc_benz}} = 1,04 \text{ g/mL}$$

Masses molaires atomiques :

$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1. Ecrire les demi-équations électroniques associées à l'équation de réaction de la synthèse, puis retrouver cette équation **en milieu basiques** (en montrant les étapes).

Note : Les ions responsables du milieu basique sont les ions hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$. La réaction d'autoprotolyse de l'eau, qui se fait continuellement en milieu aqueux, est $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

2. Pourquoi la synthèse se fait-elle en milieu basique par présence d'hydroxyde de sodium ?

Appeler le professeur pour évaluer les résultats

3. D'après les documents, quelles sont les 3 étapes principales d'une synthèse ?

4. Décrire le principe du chauffage à reflux et l'intérêt du montage.

Note : on rappelle que l'eau du réfrigérant n'entre jamais en contact avec le milieu réactionnel.

5. Quelle information donne la couleur de la solution obtenue en fin de la synthèse du document 2 ?

6. Pourquoi filtre-t-on le mélange réactionnel la première fois ? Soyez précis.

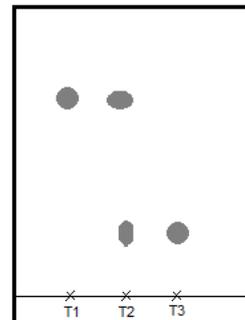
7. Après filtration du mélange réactionnel, pourquoi ajoute-t-on de l'acide au filtrat ?

8. Quel est l'intérêt de rincer les cristaux obtenus avec de l'eau ?

9. Quel est l'intérêt de faire une CCM ?

10. Le résultat de la CCM est donné ci-contre. Interpréter le chromatogramme obtenu.

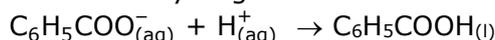
Résultat de la CCM



Appeler le professeur pour évaluer les résultats

11. En utilisant éventuellement un tableau d'avancement, déterminer la quantité maximale d'ions benzoate n_{ions} attendue.

La réaction entre les ions benzoate et les ions hydrogène est :



12. Déduire de l'équation précédente la quantité maximale n_{max} d'acide benzoïque attendue, en justifiant.

13. Lors de la synthèse, on obtient une masse $m_{\text{exp}} = 2,2 \text{ g}$ d'acide benzoïque. Déterminer le rendement de cette synthèse.

14. Commenter sur le rendement : la synthèse est-elle totale (à 100%) ? Si non, pourquoi ?

❖ **Les étapes d'une synthèse**

Les 3 étapes principales d'une synthèse sont :

-
-
-

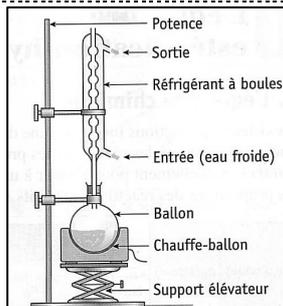
❖ **Montage à reflux**

Lorsque le mélange réactionnel est porté à ébullition, dans la colonne réfrigérante et sur les parois. Le liquide retombe alors dans le ballon.

Le chauffage à reflux permet de

.....

.....



❖ **Rendement d'une synthèse**

Le rendement d'une synthèse, noté r , est égal au quotient de la quantité n_{exp} de produit obtenu lors de la synthèse, par la quantité maximale n_{max} de produit attendu (par calcul de l'avancement maximum). Cette grandeur peut aussi se calculer avec les masses.

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{max}} = \frac{m_{exp}}{m_{max}}$$

Un rendement est une grandeur sans unité.

Le rendement étant un chiffre tel que $0,0 \leq r < 1,0$, lorsqu'on multiplie deux rendements intermédiaires ensemble, le rendement final leur est inférieur. Par conséquent, plus il y a d'étapes dans une synthèse, plus le rendement est faible.