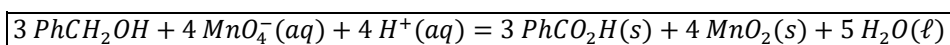
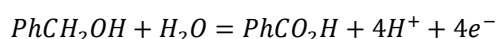
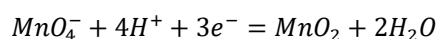




Oxydation d'un alcool

1- Travail préliminaire systématique dans un TP d'orga

Écriture de l'équation de réaction



Réalisation d'un bilan de matière

	PhCH_2OH	MnO_4^-	PhCO_2H	MnO_2
Qt mises en œuvre	$n_0 = 24 \text{ mmol}$	$n_1 = 34 \text{ mmol}$	0	0
Qt finales	$n_0 - 3\xi$	$n_1 - 4\xi$	3ξ	4ξ

Analyse des quantités de matière mises en œuvre

$$\frac{n_0}{3} < \frac{n_1}{4}$$

L'alcool benzylique est le réactif limitant (ce n'est pas étonnant : c'est cette espèce chimique que l'on souhaite convertir intégralement), même si l'excès d'ion permanganate est réduit.

À l'issue de la synthèse, dans l'hypothèse d'une conversion totale ($\xi_{\text{max}} = 8 \text{ mmol}$), la composition du mélange réactionnel à l'état final serait :

- $n_f(\text{MnO}_4^-) = 2 \text{ mmol}$
- $n_f(\text{PhCO}_2\text{H}) = 24 \text{ mmol}$
- $n_f(\text{MnO}_2) = 32 \text{ mmol}$

Préparation du calcul de rendement

Si la conversion est totale, la masse d'acide benzoïque formé est :

$$m_{\text{max}} = n_f(\text{PhCO}_2\text{H}) \times M_{(\text{PhCO}_2\text{H})} = 3,1 \text{ g}$$

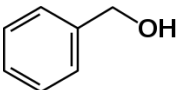
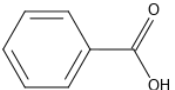
Rendement :

$$\rho = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{max}}}$$

2- Réalisation de la manipulation

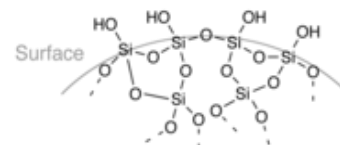
Chromatographie sur couche mince (CCM)

Rapports frontaux mesurés

		
Cyclohexane	0,2	0,1
Cyclohexane/Acétate d'éthyle (8 :2)	0,4	0,15

Interprétation

Le gel de silice qui constitue ici **la phase stationnaire présente en surface des groupes hydroxyles polaires et protiques**, susceptibles d'établir des liaisons hydrogène avec les espèces chimiques déposées sur la plaque.



Cette phase stationnaire limite par conséquent la vitesse de migration des espèces chimiques polaires protiques : il est par conséquent cohérent d'obtenir un rapport frontal inférieur pour l'acide benzoïque que pour l'alcool benzylique, puisque l'acide carboxylique est plus polaire que l'alcool et il peut a priori établir plus de liaisons hydrogène que l'alcool benzylique.

La modification de l'éluant (cyclohexane pur vs. mélange cyclohexane/acétate d'éthyle) permet **de moduler la polarité de la phase mobile**. En ajoutant de l'acétate d'éthyle, l'éluant est rendu plus polaire : les espèces chimiques polaires établissent désormais des interactions intermoléculaires plus intenses avec l'éluant. L'alcool benzylique et l'acide benzoïque migrent donc plus haut sur la plaque qu'avec l'éluant apolaire (cyclohexane pur).

Choix de l'éluant

L'éluant cyclohexane/acétate d'éthyle permet de mieux **discriminer les taches** des deux espèces chimiques (rapports frontaux plus différenciés). Il sera privilégié pour la réalisation de la CCM finale.

Résultat étonnant pour l'alcool benzylique

Après révélation sous UV, le dépôt d'alcool benzylique fait apparaître deux taches. Ce résultat peut être interprété par une oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par le dioxygène de l'air.

Réalisation de la transformation

Le **chauffage à reflux** est utilisé pour augmenter la vitesse de la transformation, et réduire la durée nécessaire pour atteindre l'état final.

Le milieu réactionnel final contient un solide brun : en oxydant l'alcool benzylique, l'ion permanganate a été réduit en dioxyde de manganèse¹ MnO₂.

L'excès de permanganate, manifesté par une très légère teinte violette, est ici réduit par ajout d'éthanol².

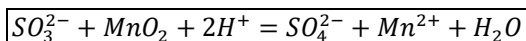
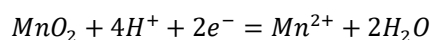
¹ Le diagramme potentiel-pH montre que plusieurs espèces solides contenant du manganèse peuvent se former en milieu basique (milieu basique assuré par l'introduction de carbonate de sodium en début de transformation). Comme l'ion permanganate est introduit en excès, il paraît pertinent de considérer que l'oxyde formé est celui présentant une frontière commune avec l'ion permanganate, c'est-à-dire le dioxyde de manganèse MnO₂(s).

² L'éthanol a été retenu en raison de son coût faible. Il est d'autre part oxydé par l'ion permanganate en ion éthanoate hydrosoluble donc facile à éliminer. Il faut cependant procéder à un ajout modéré. Une introduction excessive d'éthanol pourrait empêcher la précipitation de l'acide benzoïque, l'éthanol étant un meilleur solvant pour l'acide benzoïque que l'eau.

Séparation de l'acide benzoïque du reste des espèces chimiques

À ce stade, le produit d'oxydation de l'alcool benzylique est l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque. Le couple est associé à un pK_a d'environ 4. Une acidification forte du milieu réactionnel ($pH < 2$) permet de convertir totalement l'ion benzoate en acide benzoïque, peu soluble dans l'eau. Ainsi, l'acide benzoïque pourrait être facilement séparé du milieu réactionnel par essorage, à condition que les autres espèces chimiques présentes soient en phase liquide.

Le dioxyde de manganèse, solide marron, ne peut être retiré par filtration car les grains formés sont de trop petite taille. Le protocole procède par conséquent à sa transformation en une espèce chimique hydrosoluble. D'après le diagramme potentiel-pH du manganèse, la réduction du dioxyde de manganèse en milieu basique conduit à former d'autres espèces chimiques solides, alors que sa réduction en milieu acide permet de former l'ion Mn^{2+} , hydrosoluble. La réduction du dioxyde de manganèse par le sulfite de sodium en milieu acide est privilégiée.



La quantité de matière de dioxyde de manganèse à éliminer est de 34 *mmol*. Par conséquent, la quantité minimale de sulfite de sodium à introduire est, d'après la stœchiométrie de la réaction :

$$\frac{n_{SO_3^{2-}}}{1} > \frac{n_{MnO_2}}{1} \Rightarrow n_{Na_2SO_3} > n_{MnO_2} = 34 \text{ mmol} \Rightarrow m_{Na_2SO_3} > 4,3 \text{ g}$$

À l'issue du traitement acide au sulfite de sodium, l'acide benzoïque est essoré sur entonnoir Büchner. L'excès d'ion sulfite est évacué dans la phase aqueuse. Le solide est rincé à l'eau glacée car celui-ci est notamment souillé par de l'acide chlorhydrique utilisé pour acidifier le milieu, par l'ion manganèse(II) Mn^{2+} formé³ ou l'ion sulfite en excès. L'eau de rinçage est glacée pour éviter de trop solubiliser l'acide benzoïque. L'aspiration est arrêtée pendant le rinçage pour laisser le temps à l'eau de solubiliser le maximum d'acide chlorhydrique.

Analyse du solide brut

Après essorage, une masse de l'ordre de 3,5 g de solide brut est isolée.

Mesure de la température de fusion

La température de fusion mesurée est voisine de la température de fusion tabulée sous pression atmosphérique (122°C). Les valeurs comprises entre 121 °C et 123 °C peuvent être considérées comme compatibles avec la valeur de référence, puisque la précision d'une mesure sur un banc Kofler est de l'ordre de 2 °C.

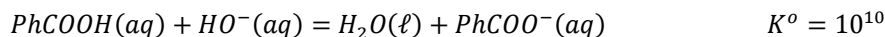
Contrôle de la composition par titrage

De façon inhabituelle, un titrage est conduit pour évaluer la proportion d'acide benzoïque dans le solide brut. La soude introduite en excès permet de former l'ion benzoate, base conjuguée de l'acide benzoïque, bien plus soluble que ce dernier dans l'eau. L'excès d'ion hydroxyde est titré par de l'acide chlorhydrique (titrage indirect).

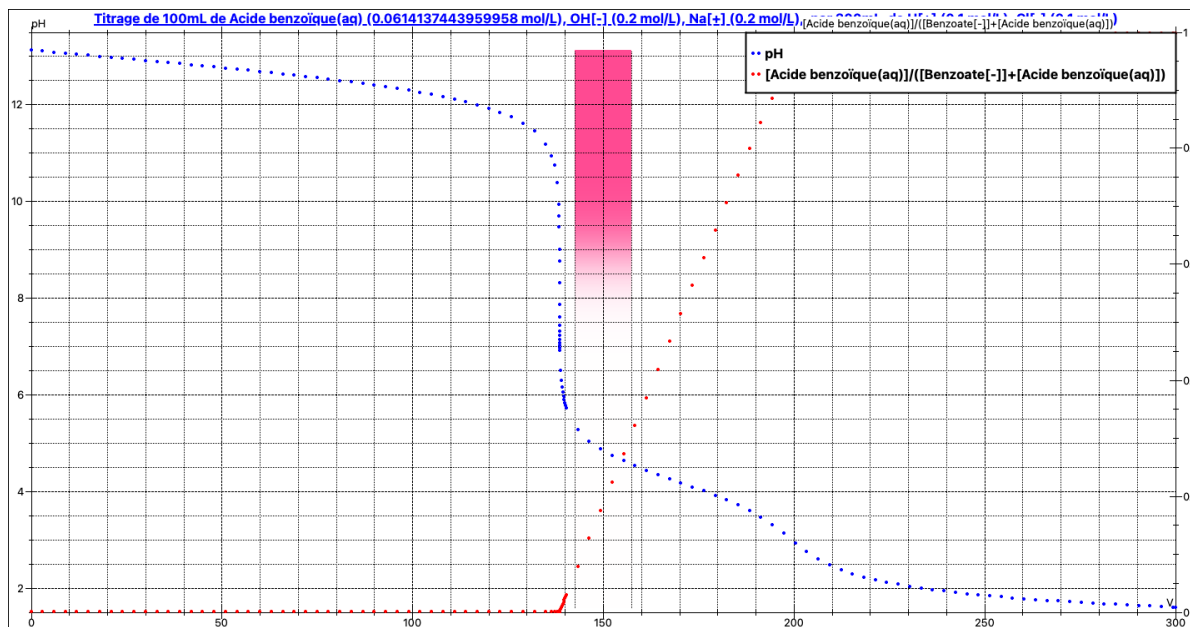
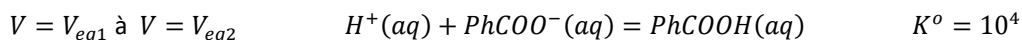
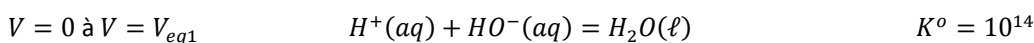
Une simulation du titrage sur Dozzaqueux permet de choisir facilement l'indicateur coloré de fin de titrage. La phénolphthaléine est très adaptée : une goutte avant le saut de pH, le milieu a une teinte rose, alors qu'une goutte après l'équivalence, le milieu est incolore. La simulation permet également de confirmer que la première équivalence correspond au titrage de l'excès d'ion hydroxyde puisque la concentration en acide benzoïque produit par consommation de l'ion benzoate ne débute qu'après la première équivalence.

³ Des groupes ont observé la formation d'un solide brun lors de la dissolution ultérieure du solide brut dans la soude. Ce solide brun est vraisemblablement un oxyde ou hydroxyde de manganèse, signe d'un rinçage non optimal du solide brut.

Avant le titrage, équation de la réaction de déprotonation de l'acide benzoïque par la soude :



Équations des réactions supports du titrage :



Choix du volume de la prise d'essai

La solution (S) est obtenue en réalisant le mélange ci-dessous (hypothèse de travail : on suppose le solide brut pur pour la conduite des calculs dans un premier temps) :

- 1g d'acide benzoïque correspond à 8 mmol d'acide
- 20 mL de soude à 1 mol·L⁻¹ correspond à 20 mmol d'ion hydroxyde.

L'acide benzoïque a été intégralement converti en ion benzoate (ce que confirme le pH du mélange avant toute introduction d'acide chlorhydrique ($pH > 12$) : l'ion benzoate prédomine devant l'acide benzoïque). La solution (S) (volume total de 100 mL) contient donc 8 mmol d'ion benzoate et 12 mmol d'ion hydroxyde.

En colorimétrie, on choisit un volume équivalent important pour minimiser l'incertitude relative sur le volume équivalent, soit par exemple $V_{eq} = 20 \text{ mL}$ (ce qui donne, en considérant une incertitude typique sur V_{eq} de l'ordre de 0,1 mL, une incertitude relative de 0,5 %, ce qui paraît acceptable).

À la première équivalence, verser $V_{eq} = 20 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol·L⁻¹ revient à introduire 2 mmol d'ion hydronium H⁺. La stœchiométrie de la réaction entre l'ion H⁺ et l'ion HO⁻ conduit à avoir dans le bécher une quantité de matière d'ion hydroxyde proche de 2 mmol. Il faut donc introduire dans le bécher 1/6^{ème} de la solution (S), soit 17 mL.

Cependant, comme le solide pesé a des chances de ne pas être pur, il devrait rester plus d'ion hydroxyde que calculé. Ainsi, pour éviter que le volume équivalent ne dépasse la contenance de la burette graduée, on peut se contenter d'utiliser une prise d'essai de 10 mL de la solution (S). Dans ce cas, le volume équivalent devrait se situer au-delà de 12 mL (incertitude relative de 0,8 % ce qui reste très raisonnable).

Choix du volume de la prise d'essai

Relation entre quantités de matière (pour un volume équivalent de 14 mL et une prise d'essai de 10 mL) :

$$n_{\text{HO}^{-}, \text{restant dans 10 mL}} = n_{\text{H}^{+}, \text{équiv}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 14 \text{ mL} = 1,4 \text{ mmol}$$

Soit une quantité de matière restante d'ion hydroxyde dans la solution (S) 10 fois plus importante :

$$n_{HO^-, \text{restant dans } S} = 14 \text{ mmol}$$

$$n_{PhCOOH \text{ dans } 1g} = n_{HO^-, \text{intro}} - n_{HO^-, \text{restant dans } S}$$

$$n_{PhCOOH \text{ dans } 1g} = 20 - 14 = 6 \text{ mmol}$$

→ Masse d'acide benzoïque contenu dans 1 g de solide brut : 0,73 g

Le solide brut contient 73 % d'acide benzoïque en masse. Le complément pourrait être constitué de traces du réactif et de manière très vraisemblable, d'eau.

Calcul du rendement

La masse de solide obtenue est de 3,5 g, dont 73 % est constituée d'acide benzoïque. La masse d'acide benzoïque réellement formé est donc 2,6 g. Le rendement est estimé à 83 %.

Purification par recristallisation

Les grains de solide brut contiennent d'éventuelles impuretés (traces de solvant, de réactifs mis en œuvre ou encore de co-produits formés). La recristallisation consiste en la **dissolution du solide brut dans un minimum de solvant en ébullition** de manière à laisser dans le solvant les impuretés.

Recristalliser une masse $m = 0,5g$ d'acide benzoïque brut dans l'eau revient à solubiliser à chaud (disons à 95°C) une masse d'acide benzoïque de $0,5 g \times 83 \% = 0,4 g$. D'après les données, cela nécessite un volume d'eau chaude de 6 mL (solubilité à chaud de 68 g pour 1 L de solution).

Au démarrage, on introduit dans l'erlenmeyer environ 2 à 3 mL d'eau froide et 0,5 g d'acide benzoïque brut. La quantité d'eau est pour l'instant trop faible pour solubiliser le solide. C'est normal, seule une dissolution à chaud est visée. Le volume exact d'eau chaude sera réglé à ébullition.

Le mélange eau-acide benzoïque est chauffé à reflux dans un erlemeyer surmonté d'un réfrigérant. À ébullition du solvant, si le solide n'est pas totalement solubilisé, un peu d'eau est introduite par le haut du réfrigérant. À la reprise de l'ébullition, s'il reste encore du solide non dissous, un peu d'eau est à nouveau introduite.

Lorsque tout le solide est enfin dissous, le dispositif de chauffage est retiré, et l'erlenmeyer est laissé à refroidir à l'air, puis, après quelques minutes, il est immergé dans un bain d'eau, puis, après quelques minutes dans un bain eau+glace de manière à ménager un refroidissement progressif, permettant la formation de cristaux. Ces cristaux sont enfin isolés par filtration sur Büchner. La température finale doit être la plus basse possible pour obtenir le maximum de solide (la solubilité est une fonction décroissante de la température).

Après recristallisation, l'aspect du solide isolé a changé : des paillettes brillantes sont désormais visibles, signes d'une organisation régulière à l'échelle microscopique. Un refroidissement lent est ici crucial.



Acide benzoïque recristallisé

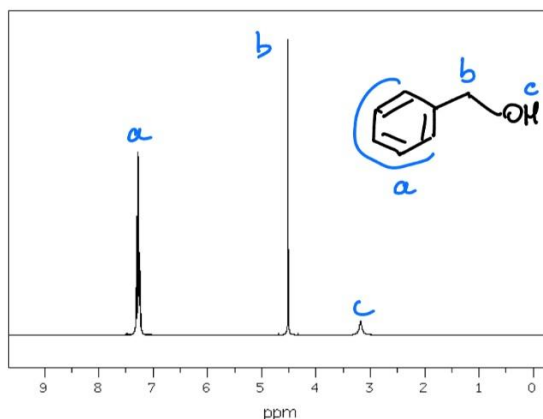
Analyse des spectres

Spectroscopie d'absorption infrarouge

- Spectre 1 : Bande de vibration d'élongation de la liaison O–H de l'alcool benzylique (3300 cm^{-1}).
- Spectre 2 : Bandes de vibration d'élongation :
 - liaison O–H (large) d'un acide carboxylique ($2500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$)
 - liaison C=O (intense) aux alentours de 1700 cm^{-1} , légèrement abaissée en raison de sa conjugaison avec le cycle aromatique.

Spectroscopie de RMN ^1H

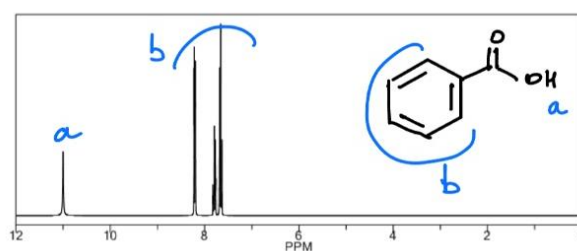
Spectre de l'alcool benzylique



Les atomes d'hydrogène benzylique ont un déplacement chimique caractéristique autour de 7–8 ppm. Ils ne sont pas tous équivalents mais leurs signaux se superposent.

Les atomes d'hydrogène du groupe CH_2 sont relativement déblindés par leur proximité avec le cycle benzénique et avec le groupe hydroxyle.

Spectre de l'acide benzoïque



Le signal de l'atome d'hydrogène de l'acide carboxylique est facilement attribuable en raison de son déplacement chimique caractéristique, ici à 11 ppm.

Les atomes d'hydrogène portés par le cycle benzénique produisent comme dans l'alcool benzylique des signaux autour de 8 ppm.