






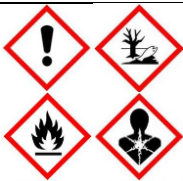



Oxydation d'un alcool



- Réaliser l'oxydation d'un alcool.
- Évaluer le rendement de cette synthèse.
- Évaluer la pureté de l'espèce chimique synthétisée.

Données sécurité :

carbonate de sodium solide		H319 - Provoque une sévère irritation des yeux.
permanganate de potassium solide		H272 - Peut aggraver un incendie ; comburant. H302 - Nocif en cas d'ingestion. H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. P210 - Tenir à l'écart des étincelles et surfaces chaudes. Ne pas fumer. P220 - Tenir/stocker à l'écart des vêtements/matières combustibles. P221 - Ne pas mélanger avec des matières combustibles. P264 - Se laver soigneusement après manipulation.
alcool benzylique		H302 - Nocif en cas d'ingestion. H332 - Nocif par inhalation.
éthanol		H225 - Liquide et vapeurs très inflammables.
acide chlorhydrique concentré (37%)		H290 - Peut être corrosif pour les métaux. H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H335 - Peut irriter les voies respiratoires. P280 - Porter des gants / une blouse / des lunettes.
soude		H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. P280 - Porter des gants / une blouse / des lunettes.
éther diéthylique (éthoxyéthane)		H224 - Liquide et vapeurs extrêmement inflammables. H302 - Nocif en cas d'ingestion. H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges. P280 - Porter des gants/une blouse/des lunettes. P210 - Tenir à l'écart des étincelles et surfaces chaudes. EUH019 - Peut former des peroxydes explosifs.
cyclohexane		H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315 - Provoque une irritation cutanée. H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges.
acétone		H225 - Liquide et vapeurs très inflammables. H319 - Provoque une sévère irritation des yeux. H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges. EUH 066 - L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

En milieu basique, l'alcool benzylique (ou phénylméthanol) est oxydé par le permanganate de potassium. Deux espèces chimiques sont produites au cours de cette transformation : le benzoate de potassium et l'oxyde de manganèse(IV) MnO_2 (solide brun).

1- Données

Masses molaires :

Permanganate de potassium : KMnO_4	$M = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Carbonate de sodium : Na_2CO_3	$M = 106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sulfite de sodium : Na_2SO_3	$M = 126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$: $T_{\text{fus}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$

Alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$: liquide de densité $d = 1,05$

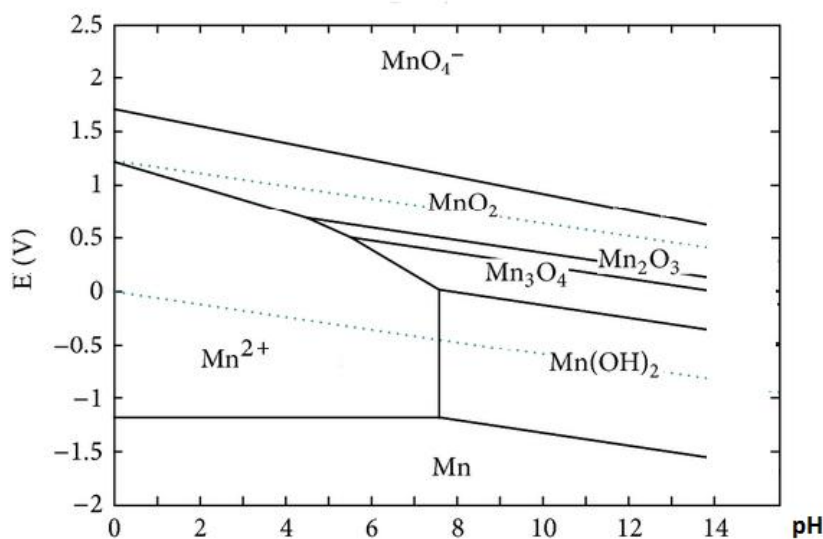
$\text{p}K_a$ des couples acide-base à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

	$\text{PhCO}_2\text{H}/\text{PhCO}_2^-$	$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$	$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$
$\text{p}K_a$	4,2	6,4	10,3	2,0	7,0

Potentiels rédox standard :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$
E° (V) à $\text{pH} = 0$	-0,20	1,69	1,23	0,17

Diagramme potentiel-pH du manganèse.



Bons réflexes en chimie organique

- Calculer les quantités de matière apportées et dresser un tableau d'avancement pour identifier le rôle des différentes substances (réactif limitant, réactif en excès, catalyseur, solvant, etc...)
- Identifier à l'avance les « temps morts » dans le protocole pour préparer la suite des manipulations, avancer sur le compte-rendu, réorganiser la paillasse.
- Ranger la paillasse régulièrement pour faciliter votre travail.
- Noter vos observations en cours de synthèse (température, changement de couleur, aspect, etc...) afin de pouvoir les indiquer au jury et les interpréter lors des phases d'échange.

2- Réalisation de la manipulation



Avant la séance

- Lire le protocole et réfléchir aux moyens de protection à mettre en œuvre à partir des données sécurité de la page 1.
- Réfléchir à la verrerie à utiliser pour l
- Relire les fiches techniques sur les techniques mises en œuvre ici :
 - Filtration et essorage
 - Recristallisation
 - CCM
 - Mesure d'un point de fusion

La transformation est réalisée dans un ballon de 250 mL.

Étape n°1

Positionner la pince destinée à maintenir le ballon suffisamment haut pour que l'ensemble {chauffe-ballon + ballon} puisse être positionné sur un support élévateur réglé à mi-hauteur.

Introduire dans le ballon :

- 2 g de carbonate de sodium
- 100 mL d'eau
- 5,4 g de permanganate de potassium
- 2,5 mL d'alcool benzylique
- une olive aimantée

Chauffer à reflux avec agitation pendant environ 45 min.

Étape n°2 : optimisation de l'éluant pour une chromatographie sur couche mince (ccm)

L'objectif est ici de déterminer l'éluant le plus adapté pour discriminer le réactif et le produit par CCM.

- Saturer une cuve à chromatographie avec du cyclohexane.
- Saturer une deuxième cuve avec un mélange cyclohexane/acétone (rapport volumétrique 2/1).
- Réaliser une CCM en déposant de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque commerciaux (solutions dans l'éther fournies).
- Au moment de sortir la plaque de la cuve, repérer le front de l'éluant.
- Révéler la plaque sous lampe UV et calculer les rapports frontaux.



À partir des rapports frontaux mesurés dans les deux éluants, choisir l'éluant le plus adapté. Justifier la position relative des taches de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique sur la plaque après élution.

Étape n°3

À l'issue des 45 minutes, stopper le chauffage et éloigner le chauffe-ballon du ballon. Si le chauffe-ballon n'est pas trop chaud, le décaler pour qu'il ne soit plus sous le ballon.

Verser lentement par le haut du réfrigérant quelques millilitres d'éthanol jusqu'à disparition de la couleur violette de la phase liquide.



*Pourquoi avoir chauffé le réacteur lors de la transformation ?
Pourquoi le milieu était-il encore violet après 45 minutes de reflux ?
Pourquoi l'introduction d'éthanol entraîne-t-elle une décoloration du milieu ?*

Étape n°4

- Verser le contenu du ballon (bien refroidi) dans un bécher de 400 mL.
- Acidifier le mélange en introduisant **progressivement** 20 mL d'acide chlorhydrique concentré (**attention !**).
- Dans un bécher contenant environ 50 mL d'eau, ajouter par petites portions 10 g de sulfite de sodium. Bien agiter, puis introduire cette solution dans le grand bécher de 400 mL.
- Agiter jusqu'à complète consommation du dioxyde de manganèse.
- Refroidir le bécher en le plaçant dans un bain d'eau glacée.



Quel est le rôle du sulfite de sodium ?

En analysant le diagramme potentiel-pH, expliquer pourquoi avoir acidifié le milieu pour séparer le produit organique et le sous-produit contenant du manganèse ?

Étape n°5

- Essorer sur Büchner. Laver le solide à l'eau froide.
- Essorer le solide sur papier filtre à l'aide d'un tapon.
- Peser la quantité de produit obtenu.
- Mesurer sa température de fusion.

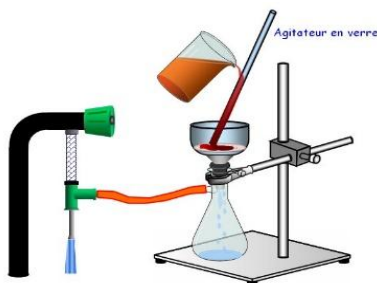
CHECK-LIST FILTRATION SOUS PRESSION REDUITE



Préparation du montage

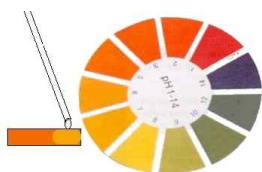
Avant de brancher le « tuyau à vide » :

1. Fixer solidement la fiole à vide à une potence à l'aide d'une pince,
2. Humecter le papier filtre avec le solvant pour le coller à l'entonnoir.



Réalisation de la filtration

1. Mettre en route l'aspiration.
2. Raccorder la fiole à vide à la pompe
3. Verser lentement le mélange solide/liquide le long d'un tube en verre.



Rinçage du solide

1. Débrancher le tuyau à vide pour rétablir la pression atmosphérique.
2. Introduire le liquide de rinçage au-dessus du filtre,
3. Avec une baguette en verre, le mélanger au solide, sans percer le papier.
4. Reconnecter le tuyau à vide pour aspirer.
5. Retirer le tuyau à vide, soulever l'entonnoir et contrôler le pH de la dernière goutte de liquide qui y est accrochée. Si besoin, répéter le rinçage.

Étape n°6

Le produit n'étant pas parfaitement sec et contenant sans doute des impuretés, on effectue un titrage pour déterminer précisément le rendement de la synthèse.

- Peser une masse d'acide benzoïque m_1 de l'ordre de 1 gramme. Noter la valeur précise de la masse utilisée.
- Ajouter 20,0 mL de soude à $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (**attention !**)
- Transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL **sans perte**. Compléter jusqu'au trait de jauge (solution (S)).
- Déterminer l'excès d'ion hydroxyde dans (S) par titrage à l'aide d'acide chlorhydrique à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence sera repérée par colorimétrie. Deux valeurs du volume équivalent seront déterminées. (**Attention** : réfléchir au volume de solution (S) à prélever pour chaque titrage).



Déduire de cette mesure, la quantité de matière d'acide benzoïque contenu dans la masse m_1 .
En déduire la valeur du rendement de la synthèse.

Étape n°7



La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, est de $1,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 0°C et de $68 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 95°C .
Déduire un ordre de grandeur du volume d'eau nécessaire pour dissoudre à chaud 0,5 g d'acide benzoïque.

- Effectuer la recristallisation dans l'eau de 0,5 g d'acide benzoïque. **Appeler le professeur avant d'introduire l'eau dans le ballon.**
- Mesurer la température de fusion du solide recristallisé.

Étape n°8 : contrôle de la pureté par chromatographie sur couche mince (ccm)

- Dissoudre un peu d'acide benzoïque non purifié dans de l'éther diéthylique.
- Faire de même avec de l'acide benzoïque purifié.
- Tester la pureté du produit synthétisé avant ou après purification.



Analyser la pureté du produit synthétisé.
Selon le temps disponible, enregistrer un spectre infrarouge.
Analyser les spectres de la littérature reproduits ci-après.

Spectres infrarouge et de RMN ^1H à analyser et attribuer

