

Capacités expérimentales de la séance

└ Attitude en TP : prévention du risque chimique et de l'impact environnemental

Capacités exigibles : • Adapter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.

• Adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction des informations recueillies sur la toxicité ou les risques. Sélectionner, parmi plusieurs modes opératoires, celui qui minimise les impacts environnementaux.

└ Synthèse chimique

Capacités exigibles : Choisir la verrerie adaptée à la transformation réalisée et aux conditions opératoires mises en œuvre/ Réaliser le ou les montages appropriés et en expliquer le principe et l'intérêt./ Choisir ou justifier l'ordre d'introduction des réactifs / Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte./ Utiliser le moyen de chauffage ou de refroidissement adéquat./ Suivre et contrôler l'évolution de la température dans le réacteur./ Choisir un moyen approprié pour réguler une éventuelle ébullition./ Utiliser un réfrigérant, contrôler et réguler le reflux.

└ Réaliser un montage : utilisation des pinces 2 doigts , 3 doigts et clips / support élévateur = marge de sécurité

└ pesée : utilisation d'une balance de précision

└ Chauffage à reflux : montage et intérêt

└ Filtration sous vide sur Büchner / lavage / séchage du produit à l'étuve

└ Analyses qualitatives et quantitatives

└ └ Chromatographie sur couche mince

Capacités exigibles : Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour l'identification d'un produit et le suivi d'une transformation. / Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée/ Interpréter l'ordre d'élution des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

└ Mesurer une température de fusion

Questions préliminaires

Q1. La transformation se focalise sur le carbone portant le groupe hydroxyle ; elle s'accompagne d'une diminution du nombre de H , pour un carbone , on observe l'augmentation du nombre de liaison C – O : il s'agit d'une **OXYDATION**

Quelques exemples d'agents oxydant sont indiqués ci-dessous :

OXYDANTS
• À base d'oxygène : O₂ (dioxygène), O₃ (ozone), H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène), RCOOOH (peracides). • À base de chrome au no +VI : CrO₃ (trioxyde de chrome ou anhydride chromique), HCrO₄⁻ (ion hydrogénochromate), Cr₂O₇²⁻ (ion dichromate). • À base de manganèse : MnO₄⁻ (ion permanganate), MnO₂ (dioxyde de manganèse). • À base de chlore : ClO⁻ (ion hypochlorite).

Q2. Premier protocole

L'acide acétique glacial désigne simplement l'acide acétique (acide éthanoïque)**pur** ; le terme « glacial » vient de l'impression de froid que l'on peut avoir lors de la manipulation de ce liquide .

S'appropriier ...

La détermination de la quantité minimale d'acétate de cuivre suppose de connaître la stoechiométrie de la réaction d'oxydation , c'est-à-dire de connaître **l'équation bilan de la réaction** .

Bien analyser : l'acétate de cuivre (Cu²⁺ , CH₃COO⁻) et plus précisément le cuivre au degré d'oxydation + II est l'oxydant .

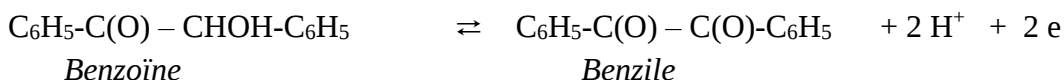
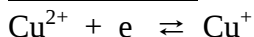
Autre remarque : la méthode la plus sûre pour écrire l'équation bilan d'une réaction redox consiste à passer par les demi-équations redox des 2 couples redox mis en jeu .

Réaliser

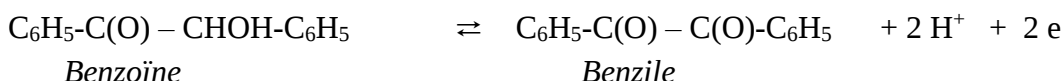
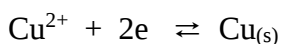
① Equation bilan de la réaction redox

Pour cela il faut connaître le couple redox dans lequel est impliqué le cuivre .

1^{ère} hypothèse : Cu (II) / Cu (I)



2^{ème} hypothèse : Cu (II) / Cu_(s) (0)



Lors de la réalisation de l'oxydation, aucune espèce solide n'est apparue dans le milieu réactionnel, aussi on écarte l'hypothèse de cuivre $\text{Cu}(0)$.

② Quantité d'acétate de cuivre

Compte tenu de la stoechiométrie, on a $n_{\min}(\text{Cu}^{2+}) = 2 n(\text{benzoïne})$

Par ailleurs, la quantité minimale correspond à une réaction totale, c'est-à-dire une réaction dont le rendement est de 100%. On a alors $n_{\min}(\text{Cu}^{2+}) = 2 n(\text{benzile})$

En conclusion $m_{\min} = 2 \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{benzile}}} m(\text{benzile})$ $m_{\min} = 5,7 \text{ g}$

Première phase pratique : synthèse du benzile

Calcul des quantités de matière introduite : UTILISER les QUANTITES PRECISES PRELEVEES

réactif	Benzoïne	$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NH_4NO_3	
Quantité introduite	3,00 g	0,01 g	2,00 g	
caractéristiques	Pureté non indiquée $M = 212,25 \text{ g mol}^{-1}$	Pureté non indiquée $M = 199,65 \text{ g mol}^{-1}$	Pureté non indiquée $M = 80,0 \text{ g mol}^{-1}$	
n_i (mol)	$1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	

Protocole expérimental :

Mise en place du montage

☞ utilisation des pinces

Les pinces sont les accessoires de laboratoire permettant la fixation et la stabilisation des montages et des appareils de mesure employés tant en chimie analytique qu'en chimie organique.

La pince "noix" se fixe sur la barre du [support](#) de paillasse. Perpendiculairement, la pince à doigts permet de soutenir les différents appareillages des montages de chimie.

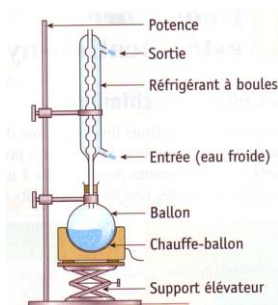
Pince 3 doigts	Pinces 2 doigts	Clips de fixation
		
La pince à 3 doigts sert à guider le montage, elle se fixe les deux doigts tournés vers le sol. Pour les colonnes, réfrigérants Ne pas utiliser de pince à 3 doigts pour un ballon ce dernier peut s'échapper.	pour burettes et petits diamètres	Pince en matière plastique pour raccordement en toute sécurité des joints coniques en verre conformes aux normes de surfaçage.

☞ utilisation d'un support élévateur ...sans oublier de le mettre initialement en **position haute**.

Il s'agit d'une marge de sécurité

☞ **Chauffage à reflux** : l'intérêt de ce montage est de pouvoir chauffer le mélange réactionnel sans perte de matière par évaporation.

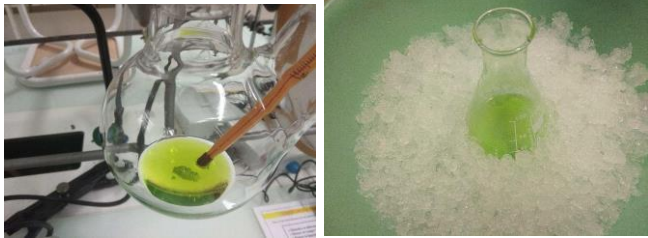
Montage : Les pièces essentielles sont : dispositif de chauffage et réfrigérant à boules avec circulation d'eau froide à contre courant



Lors du TP , le contrôle de la température permet de constater que la température se stabilise à une température voisine de la température d'ébullition de l'acide acétique .

Il y a effectivement vaporisation de ce composé mais les vapeurs émises se recondensent dans le réfrigérant à boules et peuvent ainsi refluer dans le ballon : l'acide éthanóïque vaporisé n'est pas perdu !

☞ **Description de la manipulation :**

1. Dans un ballon bicol , introduire successivement la benzoïne , l'acétate de cuivre , le nitrate d'ammonium et l'acide acétique . Placer ce ballon dans un montage qui permettra un chauffage à reflux : réfrigérant à boules + thermomètre	
2. Porter le mélange à reflux et maintenir l'agitation pendant 30 minutes . Le milieu devient de plus en plus limpide et prend une couleur verte . La température s'est stabilisée à 112°C	
3. Laisser le milieu réactionnel revenir à température ambiante , le transvaser dans un erlenmeyer et le placer dans un bain de glace ► On obtient une pate au bout de quelques minutes	
4. Isoler le solide par filtration sous vide sur büchner Le rincer à l'aide d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.	
5. Sécher le solide	m = 2,7 g

Masse recueillie

☞ Calcul du rendement

$m(\text{benzoïne}) = 3,0 \text{ g}$ $n(\text{benzoïne}) = 0,015$ $m_{\text{max}}(\text{benzile}) = 2,97 \text{ g}$ soit un **rendement de 90 %**

Analyse du protocole expérimental

► On peut noter que la quantité d'acétate de cuivre utilisée est **nettement inférieure** à celle qui a été calculée . On peut dire qu'il est introduit en **quantité catalytique** .

Pour qu'il puisse jouer le rôle d'oxydant , il faut donc envisager un cycle catalytique au cours duquel il serait régénéré ...d'où la question suivante ..

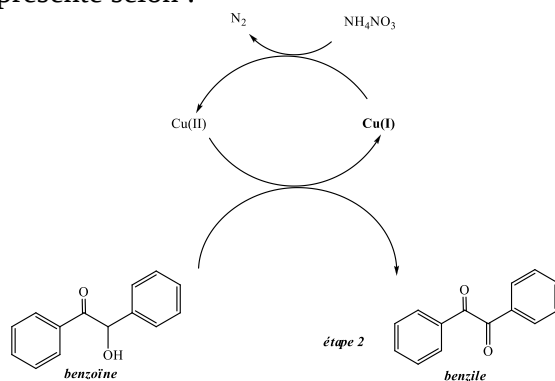
Il faut pour cela dans le milieu un autre oxydant susceptible de régénérer $\text{Cu} (+ \text{II})$ à partir de sa forme réduite $\text{Cu} (+\text{I})$

Q4. Le nitrate d'ammonium est la seule autre espèce introduite dans le milieu ... il est la source de l'agent oxydant .

Plus précisément , l'ion nitrate est connu pour ses propriétés oxydantes , il est associé au couple redox



Le cycle catalytique peut être représenté selon :



Q5 . La réduction considérable de la quantité d'acétate de cuivre toxique est assurément un plus pour le nouveau protocole .

Q6. La solution aqueuse d'hydrogénocarbonate est basique , elle permet d'éliminer les restes d'ammonium NH_4^+ (acide) introduit en large excès .

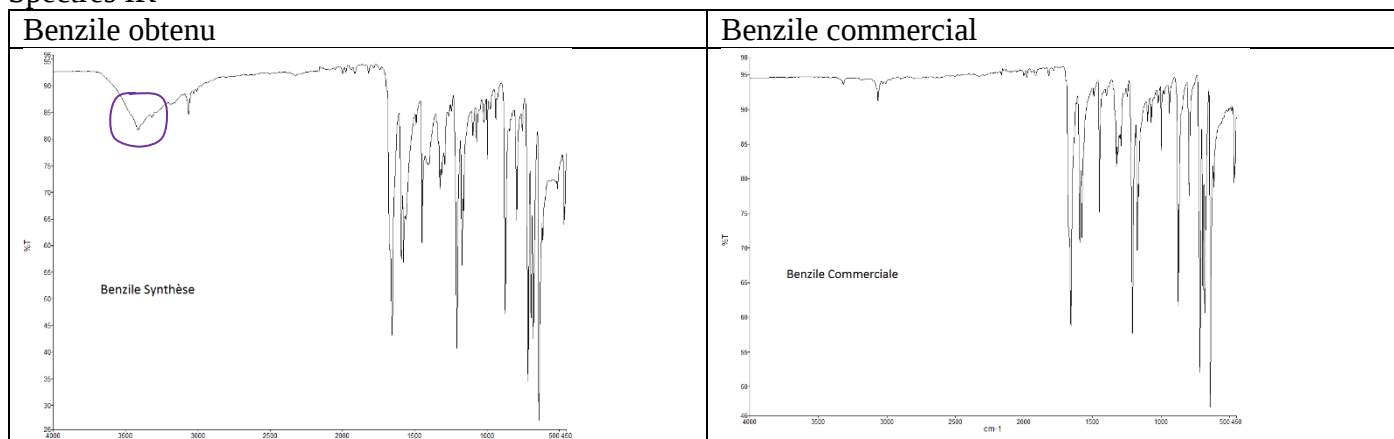
Equation bilan :



Produit gazeux à l'origine de l'effervescence observée à la surface du solide

Deuxième phase pratique : Analyse et contrôle de la pureté du produit obtenu :

Spectres IR



Bonne corrélation entre spectres du benzile commercial et synthétisé

.....Mais

la poudre de benzile obtenue contient des impuretés  ; il peut s'agir d'eau , ce qui permet de conclure que le séchage n'a pas été suffisant .

Mesure du point de fusion sur banc Köfler

	3 étapes : - Passage rapide avec le produit à analyser - Etalonnage - Détermination précise de la température de fusion Valeur expérimentale : $T_f = 97^\circ\text{C}$ Valeur tabulée $T_f = 95^\circ\text{C}$
--	--

Analyse par CCM

Voir cahier de TP

La CCM à l'écritil est souvent demandé de présenter sommairement le principe et les différentes étapes .

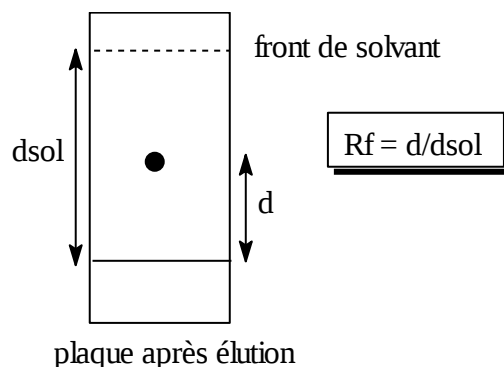
Une réponse minimale possible est proposée ci-dessous , avec en gras les termes qui doivent nécessairement figurer dans votre réponse

Méthode analytique basée sur la **différence d'affinité des espèces chimiques vis-à-vis de 2 phases** : une **phase stationnaire** (silice) et une **phase mobile** (éluant).

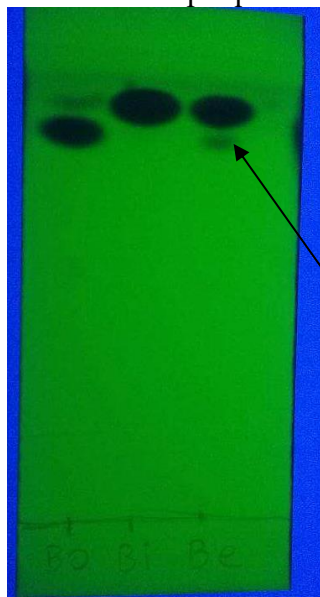
Elle procède en trois phases principales :

1. **dépôt** des échantillons
2. **Elution** et repérage de la ligne de front de l'éluant
3. **Révélation**

Une espèce est caractérisée par son **rapport frontal** R_f .



L'allure de la plaque obtenue après révélation à l'UV est la suivante :



BO : Benzoïne commerce
BI : Benzile commerce
Be : Benzile obtenu

Cette plaque CCM permet de confirmer que le produit formé est bien du benzile, ce que l'IR avait déjà permis de conclure.

Elle montre aussi que dans le produit brut il reste de la benzoïne.

Aussi, une étape de purification s'avère nécessaire.