

TP NIVEAU 1S OU TS SPE : OXYDATION D'UN ALCOOL

OBJECTIFS DU TP :

- réaliser l'oxydation ménagée d'un alcool en acide carboxylique
- réaliser une filtration sous pression réduite
- identifier le produit obtenu

COMPETENCES MISES EN JEU :

- Comprendre l'intérêt d'une espèce chimique utilisée dans l'alimentaire.
- justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques
- choisir de manière raisonnée une méthode d'identification

TEMPS DISPONIBLE :

- 2H

DOCUMENTS MIS A DISPOSITION

- énoncé du TP
- fiche méthode filtration sous vide
- fiches et encarts sécurité
- fiches banc Kofler et CCM

DEROULEMENT DE LA SEANCE

- Laboratoires en ½ groupes – 9 à 10 paillasse
- Travail en groupe de deux étudiants – le professeur répond aux questions posées par les étudiants et veille à la bonne appropriation des différentes étapes expérimentales et aux conditions de sécurité.
- L'étudiant sépare sa page deux parties : une partie lui est réservée pour son travail de chercheur et d'hypothèse, ses notes et observations... le professeur valide ou aiguille les groupes sur la partie droite au fur et à mesure de leur avancée. Cette feuille préparatoire de recherche sert de base pour la rédaction du compte rendu.

ENONCE

L'acide benzoïque est un composé naturel qui agit comme un conservateur, en particulier contre les champignons.

[Conservateurs :

Substances qui empêchent les aliments de moisir et de fermenter. Ils empêchent les micro-organismes présents dans les aliments de se développer. Ce sont eux les garants de la qualité sanitaire des aliments que nous mangeons. En d'autres termes, les conservateurs empêchent l'intoxication alimentaire. Ils sont classés de E200 à E 299.]

Il est naturellement présent en forte concentration dans les canneberges (photo et encart ci-contre). Il est aussi largement utilisé comme conservateur alimentaire, pour les crevettes (ou les produits à base de crevettes), ou dans de nombreuses boissons, en particulier dans les boissons " light "apparaissant sous le **code E210** présent sur l'étiquette.



<http://confituremaison.blogspot.com/>

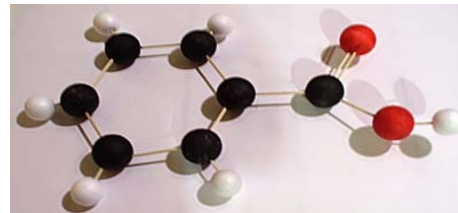
Quelques constituants des canneberges

- Acides organiques : Acide citrique, **Acide benzoïque**, Acide ascorbique - Polyphénols : Flavonoïdes, Anthocyanes qui existent sous forme d'aglycones ou d'hétérosides, Glycosides de flavonol
www.hippocratus.com

L'acide benzoïque se présente à l'état pur sous la forme de cristaux blancs et provient soit d'une synthèse, soit d'une extraction.



Dans cette séance, nous allons synthétiser cet acide benzoïque de formule chimique C_6H_5-COOH à partir une réaction d'oxydation ménagée de l'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2OH$ par les ions permanganate MnO_4^- en excès en milieu basique.



Les précisions sur les conditions opératoires trouvées dans les livres de chimie vous sont précisées ci-dessous:



V = 150 mL
C = 0.25 mol.L⁻¹

V= 2.5 mL

Ajout de 2.5 g de carbonate de sodium permettant de rendre le milieu basique

Dioxyde de manganèse : solide brun

Ion benzoate en solution très soluble dans l'eau

Durée de la synthèse : 35 min

Température à ne pas dépasser : 95 °C

Données

- **Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$**
 - o Permanganate de potassium (KMnO_4) : 158
 - o Alcool benzylique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) : 108
 - o Acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) : 122
- **Le carbonate de sodium** Na_2CO_3 est un solide blanc, peu soluble dans l'eau. L'ion carbonate est une base ; Le couple acide-base est : $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
- **Couples acide / base** : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
- **Couples redox** : $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ (en milieu basique) ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
- **Température de fusion de l'acide benzoïque** : 122 °C

Question 1 :

A votre avis, quelle manipulation et quelles suites d'opérations faut-il effectuer pour réaliser cette synthèse chimique ?

A votre avis, que va contenir le réacteur à la fin de la synthèse ? Argumentez vos réponses.

Feuille de recherche

- **Proposez**, de manière argumentée, en vous aidant notamment d'un schéma suffisamment annoté, le montage que vous utiliseriez pour réaliser cette synthèse en respectant toutes les conditions (sécurité, température etc.)
- **Après validation par le professeur..**
- **..Réalisez** ensuite cette synthèse et au bout de 35 minutes, laissez refroidir et observez le contenu du réacteur.

Problème 1 :

L'objectif du TP étant de synthétiser l'acide benzoïque sous forme de cristaux, en vous aidant des informations données, quelles sont les étapes nécessaires permettant de faire apparaître l'acide benzoïque ?

Feuille de recherche

- **Précisez à partir des indices, de l'équation symbolisant la transformation et des produits formés, des informations...**
 - o votre raisonnement
 - o les successions d'opérations à effectuer et commentées permettant d'obtenir les cristaux d'acide benzoïque attendus.

Informations

- 1- **Utiliser une solution acide** (10 mL environ) et s'aider d'**un diagramme de prédominance** peut s'avérer très utile ; le pK_A du couple acido-basique $C_6H_5CH_2OH/C_6H_5COO^-$ est égal à 4,2
- 2- **La solubilité de l'acide benzoïque** dans l'eau est égale à $2,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C ($68 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 95°C !) ; La solubilité de l'acide benzoïque est très grande dans l'éther diéthylique à 1%
- 3- La **filtration sous vide** sur filtre Buchner est une technique de filtration **rapide** et **très efficace** pour séparer un solide d'un liquide. Laver à l'eau le résidu solide.
Remarque : *Adaptez votre technique de séparation selon la qualité du filtrat.*
- 4- **Si une couleur brune persiste** dans le filtrat, ajouter quelques millilitres d'une solution de sulfite de sodium et agiter.

De l'acide benzoïque cristallisé, issu des synthèses effectuées par les groupes de TP précédents, a été purifié par recristallisation (trop long à réaliser durant cette séance), puis récupéré dans un verre de montre préalablement taré puis séché à l'étuve à 70°C en vue d'un calcul de rendement.

Problème 2:

On souhaite maintenant identifier l'acide benzoïque synthétisé.

En vous remémorant en particulier vos souvenirs de seconde, quelles méthodes physiques ou chimiques d'identification pourriez-vous utiliser ?

Feuille de recherche

- *Précisez la ou les méthodes que vous utiliseriez en expliquant son principe et en expliquant le pourquoi de votre choix.*
- *Après validation du professeur, procédez à l'identification de la substance*
- *est-ce bien de l'acide benzoïque ? Conclure par rapport aux résultats obtenus.*

Problème 3 : Comment pourriez vous calculer le rendement de votre synthèse ?

Feuille de recherche

- *Précisez votre raisonnement*
- *les précautions et les opérations à effectuer permettant de calculer le rendement de votre synthèse.*

Compte rendu

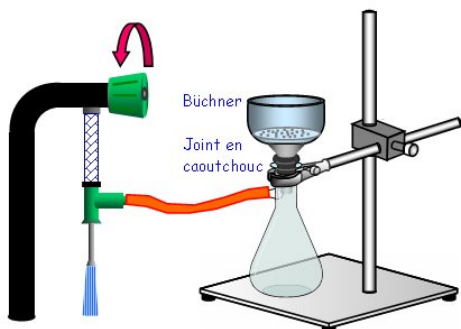
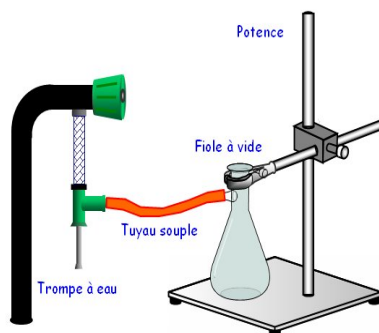
Vous devrez rappeler :

- Les différentes étapes commentées (du système chimique à l'état initial jusqu'aux produits) qui ont permis d'obtenir les cristaux d'acide benzoïque et l'identification du produit obtenu
- Les consignes de sécurité à respecter
- Comment retrouver l'équation chimique de la transformation à partir de l'écriture des demi-réactions électronique du couple MnO_4^- / MnO_2 et du couple $C_6H_5COO^- / C_6H_5CH_2OH$ en milieu basique.
- La masse obtenue réelle après séchage à l'étuve et le rendement de la transformation.

Fiche méthode : filtration sous vide *

*Retravaillée à partir de la fiche méthode originale créée par Isabelle Tarride et Jean Claude Desarnaud - Aix- Marseille

Relier la trompe à eau au robinet.
Relier la fiole à vide à la trompe à eau à l'aide d'un tuyau souple.

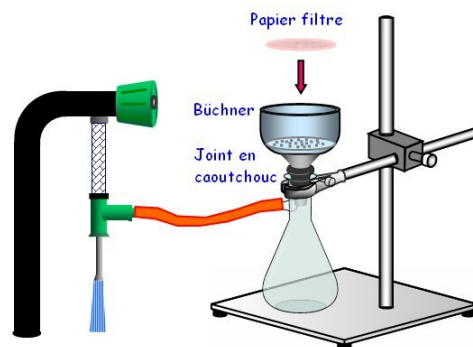


Placer le Büchner dans la fiole à vide sans oublier le joint en caoutchouc.
Ouvrir le robinet d'eau et ajuster le débit.

A l'ouverture du robinet, la descente d'eau crée un vide dans la fiole.

Placer le papier filtre coupé à la bonne dimension dans le Büchner

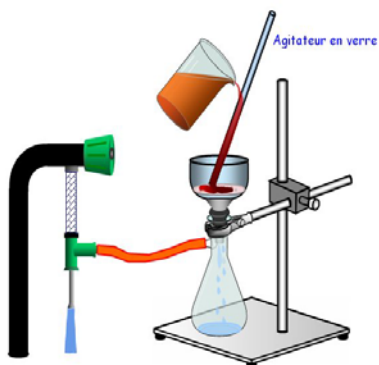
Humidifier le avec de l'eau distillée pour obtenir une bonne adhérence du filtre sur l'entonnoir.



Verser la solution à filtrer dans le Büchner.

Rincer le récipient ayant contenu cette solution ainsi que l'agitateur, à l'eau distillée (ou le solvant utilisé) et verser le liquide dans le Büchner.

Attendre que le liquide soit totalement aspiré.



A la fin :

Débrancher la trompe à eau de la fiole de vide pour casser le vide.

Arrêter ensuite le robinet d'eau.

Le filtrat est recueilli dans la fiole à vide.

Le solide est recueilli dans le Büchner.

Fiche méthode : Chromatographie sur couche mince

1- Définition :

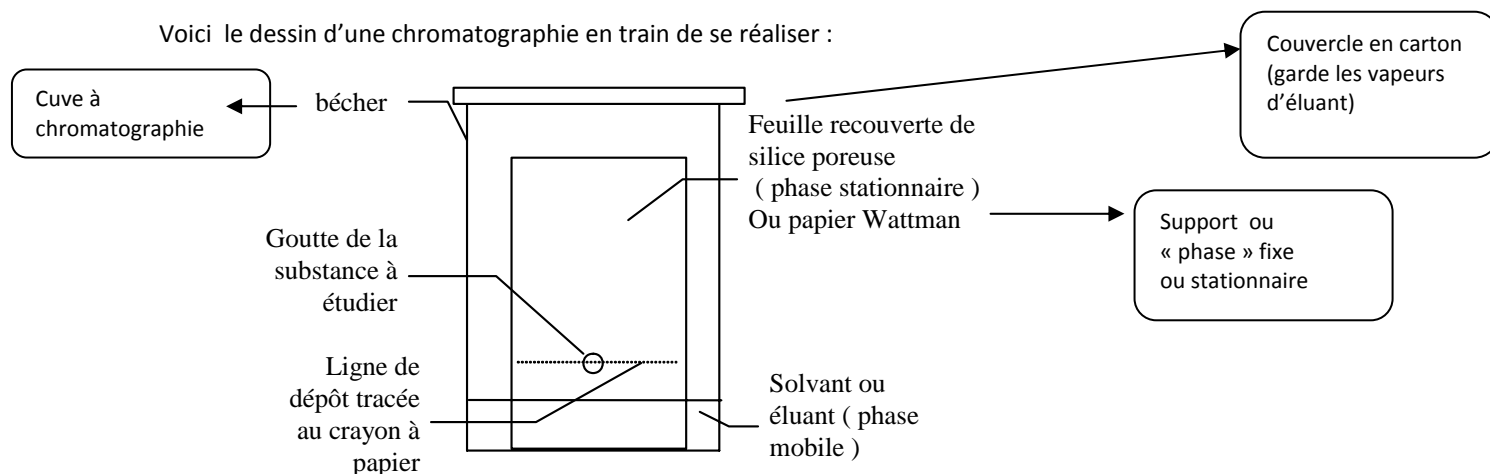
La **chromatographie** est une **méthode de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange liquide ou gazeux homogène**.

La séparation apparaît sur un support papier (phase dite stationnaire) lorsque les composants du mélange sont entraînés par un liquide (solvant appelé éluant (phase mobile)) sur celui-ci.

La chromatographie sert à vérifier si une substance est pure (une seule tache) ; à analyser un mélange ; à identifier (en seconde de manière qualitative) par comparaison les constituants d'un mélange selon leur position

2- Quel est le matériel à utiliser pour réaliser une chromatographie ?

Voici le dessin d'une chromatographie en train de se réaliser :



Le solvant s'élève sur la feuille de silice ou la papier Wattman par capillarité et ce faisant entraîne avec lui les différents composants de la substance à étudier mais sans réagir avec eux (on choisira un bon éluant satisfaisant à cette condition). En effet, les composants se dissolvent différemment dans l'éluant : plus un composant de la substance se dissout dans l'éluant, plus celui-ci l'entraîne dans sa migration.

3- Comment réaliser une chromatographie ?

- Préparer le support:

- Découper un rectangle de papier à chromatographie adapté au bécher dans lequel vous allez réaliser la chromatographie.
- A 1.5 cm du bas du rectangle, tracer à la règle, au crayon de papier, une ligne horizontale: c'est la **ligne de dépôt** sur laquelle vous déposerez vos échantillons.

- Déposer les substances chimiques:

- A l'aide d'un cure dent (ou d'un capillaire, déposer une goutte de chaque solution de mélange de colorants. (Voir paillasse du professeur)
- Les gouttes doivent être régulièrement espacées de 1 cm et déposées juste sur la ligne. Chaque tache doit être **numérotée** pour être identifiée.

Préparer la cuve:

- Verser l'éluant au fond d'un bécher (la cuve à élution) pour former une couche d'environ 1 cm d'épaisseur. Ce liquide est appelé **l'éluant**.

Réaliser la chromatographie:

- Suspendre le papier de façon à ce que la partie inférieure trempe d'environ 1 cm dans l'éluant.
- Couvrir la **cuve à élution** et laisser migrer.
- Sortir le papier de la cuve quand l'éluant arrive à 2 cm du bord supérieur.
- Tracer à main levée, la ligne atteinte par l'éluant: c'est la **ligne de front** de l'éluant (ligne de séparation entre la partie mouillée et la partie sèche).
- Sécher la feuille et observer le **chromatogramme** obtenu, au besoin **révéler** les tâches sous lampe UV par exemple ou dans un bain de permanganate de potassium.

Fiche méthode : Utilisation du banc Kofler

Inspiré de : http://ead.univ-angers.fr/~capespc/chimie/notices/banc_kofler/QUADRApapier/banc_kofler.pdf

Le banc Kofler est un appareil constitué d'une plaque métallique chauffée électriquement de manière à produire un gradient de température.

Le dépôt de cristaux d'un produit sur celle-ci, nous permet de connaître la température de fusion en visualisant la zone où ils fondent.

De par son fonctionnement, cet appareil nécessite un étalonnage

Attention :

-placer le banc Kofler dans un endroit à l'abri de mouvements d'air pour atteindre une stabilité thermique et éviter les écarts de température

- Ne jamais porter de gants

- Ne pas placer près du banc kofler des solvants inflammables


on a nos photos, voir Niko - OK



Le point sécurité

Précautions

Signalisation CE



Xn O N

Permanganate de potassium

Quelques fiches de sécurité que les étudiants doivent lire afin de surligner les informations importantes quant à la sécurité et aux précautions à prendre lors de la manipulation de ce produit chimique. L'essentiel doit être rappelé dans le compte



édition 2006 (*)

FICHE TOXICOLOGIQUE FT 13

Chlorure d'hydrogène et solutions aqueuses

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS

- Fabrication d'engrais.
- Industrie métallurgique, en particulier, désétamage, décapage ou détartrage des métaux.
- Industries pharmaceutique, photographique et alimentaire.
- Industrie des matières plastiques et des matières colorantes.
- Industrie des colles et gélatines.
- Agent d'hydrolyse, catalyseur de réaction et réactif analytique.
- Préparation des chlorures et sels métalliques divers.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 6]

Le chlorure d'hydrogène est un gaz suffocant, à saveur acide, facilement liquéfiable. Il est soluble dans un certain nombre de solvants organiques et minéraux notamment l'acide acétique, l'oxyde de diéthyle, l'acétone, le trichlorométhane, le méthanol et l'éthanol. Il est très soluble dans l'eau (825 g/l à 0 °C) ; cette dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

Le chlorure d'hydrogène est habituellement utilisé sous forme de solutions aqueuses à diverses concentrations.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes.

Masse molaire	36,47
Point de fusion	-114,2 °C
Point d'ébullition	-85 °C
Densité de vapeur (air = 1)	1,27
Tensions de vapeur	2580 kPa à 0 °C 4220 kPa à 20 °C 7950 kPa à 50 °C

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1 à 7]

Le chlorure d'hydrogène est un composé très stable thermiquement ; il ne se dissocie en hydrogène et en chlore qu'à température élevée (cette dissociation ne dépasse 1 % qu'à partir de 2 227 °C).

HCl

Numéro CAS
7647-01-0

Numéro CE (EINECS)
231-595-7

Números Index
017-002-00-2 (chlorure d'hydrogène anhydre)
017-002-01-X (chlorure d'hydrogène en solutions aqueuses) [1]

Synonyme
Acide chlorhydrique [1]



CHLORURE D'HYDROGÈNE
... (≥ 25 %)

R 34 - Provoque des brûlures.
R 37 - Irritant pour les voies respiratoires.
S 26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
S 45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

231-595-7 - Étiquetage CE.

(*) Mise à jour partielle de l'édition 1997.

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

- Stocker le chlorure d'hydrogène dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et à l'écart de toute source de chaleur ainsi que des matières inflammables et des produits incompatibles tels que les oxydants et les bases.
- Bannir tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact du chlorure d'hydrogène.
- Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel les solutions ne puissent se répandre au dehors.
- Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera conforme à la réglementation en vigueur.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir, à proximité et à l'extérieur, des équipements de protection, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant, des douches de sécurité et des fontaines oculaires en cas d'accident.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

- Éloigner des postes comportant un risque d'exposition les sujets atteints d'affections cutanées, cardio-pulmonaires chroniques ou de troubles du tractus digestif supérieur. L'examen clinique d'embauchage pourra être utilement complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires de base en vue d'une comparaison avec les examens réalisés ultérieurement.
- Recommander aux porteurs de lentilles de contact d'utiliser des verres correcteurs lors des travaux où ils peuvent être exposés à des vapeurs ou aérosols acides.
- En cas de contact cutané, laver immédiatement à grande eau pendant 15 minutes. Retirer les vêtements souillés et ne les réutiliser qu'après décontamination. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.
- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 10 à 15 min. S'il apparaît une douleur, une rougeur et un œdème locaux ou une gêne visuelle, consulter un ophtalmologiste.
- En cas d'inhalation massive de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires. Mettre en œuvre s'il y a lieu des manœuvres de réanimation. Laisser le sujet au repos en raison du risque d'accident respiratoire aigu retardé. Une surveillance clinique et radiologique prolongée peut s'avérer nécessaire.
- En cas d'ingestion de solutions diluées (pH supérieur à 1,5), en très faible quantité, faire boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales et abdominales, des nausées et des vomissements, consulter un médecin.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où sont manipulés le chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- Éviter l'inhalation de vapeurs ou d'aérosols de chlorure d'hydrogène. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, capter les émissions à leur source. Prévoir, à proximité, des appareils de protection respiratoire et des équipements de protection appropriés pour les travaux de courte durée à caractère exceptionnel ou pour les interventions d'urgence.
- Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en chlorure d'hydrogène. La valeur limite réglementaire contraignante est de 5 ppm (court terme).
- Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel, vêtements de protection, gants et lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.
- Prévoir des douches de sécurité et des fontaines oculaires dans les ateliers où le produit est manipulé de façon constante.
- Pour la manipulation des récipients contenant du chlorure d'hydrogène, se conformer strictement aux prescriptions du fabricant. En particulier, éviter tout choc et toute manipulation brutale.
- Effectuer les vidanges, transvasements, dilutions, dissolutions de manière à éviter les surchauffes locales, les projections de liquide et le dégagement de vapeurs. Interdire l'amorçage des siphons à la bouche et utiliser des appareils spécialement conçus pour cet usage.
- Ne jamais procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du chlorure d'hydrogène ou ses solutions aqueuses sans prendre les précautions d'usage [22].
- Ne pas rejeter de solution de chlorure d'hydrogène à l'égout. Les rejets ne pourront être évacués qu'après dilution à grande eau et neutralisation par des agents alcalins (soude, chaux éteinte).
- Diluer le produit immédiatement à grande eau en cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance. Si les quantités répandues sont importantes, évacuer le personnel et ne laisser opérer que des équipes d'intervention entraînées et équipées.
- Conserver les déchets dans des récipients et réservoirs spécialement prévus à cet effet. Pour les détruire, les diluer et les neutraliser dans des installations appropriées. Lorsque les quantités à détruire sont importantes, les éliminer dans les conditions prévues par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

BILAN

- le compte rendu est à rendre à la séance suivante, ce qui permet de laisser travailler l'étudiant et de lui faire prendre du recul sur les différentes étapes de la manipulation
- Ce TP permet :
 - o de faire s'interroger l'étudiant sur le pourquoi et le choix des manipulations à effectuer
 - o de faire adapter l'étudiant à la technique à utiliser selon le résultat que l'on attend ou on obtient : par exemple lors de la filtration permettant de séparer MnO_2 de la solution. Le filtrat doit être transparent, jaune très pâle. Le filtre doit retenir le solide marron. Si une partie du solide passe dans le filtrat, (filtration sous vide trop « puissante », recommencer la filtration ou effectuer au préalable une filtration simple)
 - o de faire choisir à l'étudiant le choix de sa méthode de caractérisation de l'acide benzoïque : mesure de point de fusion ou CCM. Pour la CCM, il doit expliquer le choix de ses dépôts et de l'éluant afin de répondre au problème.
 - o D'arriver à un calcul d'un rendement
- L'approche se veut très expérimentale et permet de faire réinvestir à l'étudiant :
 - Le montage à reflux et ses conditions (pierre ponce ou olive, utilisation d'un bicol donnant la possibilité de vérifier la température,
 - Les techniques d'identification d'espèces ou substances chimiques par prise d'un point de fusion ou réalisation d'une chromatographie sur couche mince
 - Les règles de sécurité à respecter quant aux substances chimiques utilisées et notamment leur rejet à l'égout.
- Plus généralement, hormis la phase de purification par recristallisation, la plupart des techniques utilisées lors d'une synthèse sont abordées

CONCLUSION :

- Contrairement à ce qui existe dans la littérature, la présentation de ce TP se veut moins protocolaire pour l'étudiant.
- Les propositions des étudiants sont validées par le professeur avant réalisation expérimentale : les 35 à 40 min pendant la synthèse permettent une réappropriation des différentes étapes et une partie de la séance réservée aux questions ou problèmes à venir dans le protocole.
- une de ses ouvertures reste la technique de purification par recristallisation ne pouvant être abordé dans le temps imparti
- il est fort possible qu'il n'y ait pas d'étuves dans le laboratoire. Il est envisageable de demander aux étudiants de repasser quelques jours après pour récupérer leur coupelle et effectuer la pesée de l'acide benzoïque synthétisé afin de pouvoir calculer le rendement.
- Une ouverture intéressante serait aussi de reprendre toute la synthèse mais cette fois-ci en milieu acide.... Quelles seraient les différences?

BIBLIOGRAPHIE :

- Transformé et inspiré d'un protocole présent dans « Travaux pratiques de physique et de chimie – Bordas 2003 » Olivier Buridant – Frédéric Ducrocq – Gérard Gomez – André et Michèle Margarit - Jean-Louis Maurin – Gisèle Naglick – Fabien Pelt – Patrick Rives – ISBN 2-04-729706-0