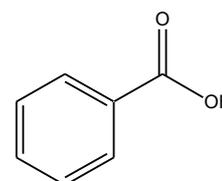


TP de chimie n°5

Synthèse magnésienne de l'acide benzoïque :

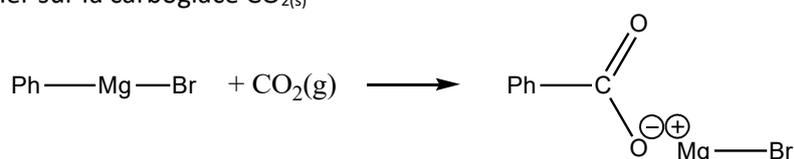


Sa synthèse se déroule en trois étapes :

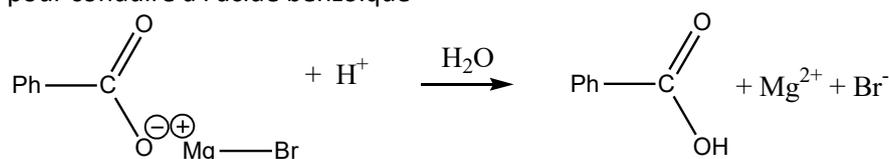
- préparation du bromure de phénylmagnésium à partir du bromobenzène

$$\text{Ph}-\text{Br} + \text{Mg(s)} \longrightarrow \text{Ph}-\text{Mg}-\text{Br}$$

- addition de ce dernier sur la carboglace $\text{CO}_2(\text{s})$



- hydrolyse acide pour conduire à l'acide benzoïque

Compétences expérimentales exigibles :**Prévention des risques :**

- Adopter une attitude adaptée au travail en laboratoire.
- Relever les indications sur le risque associé au prélèvement et au mélange 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.

Compétences spécifiques à la transformation réalisée :

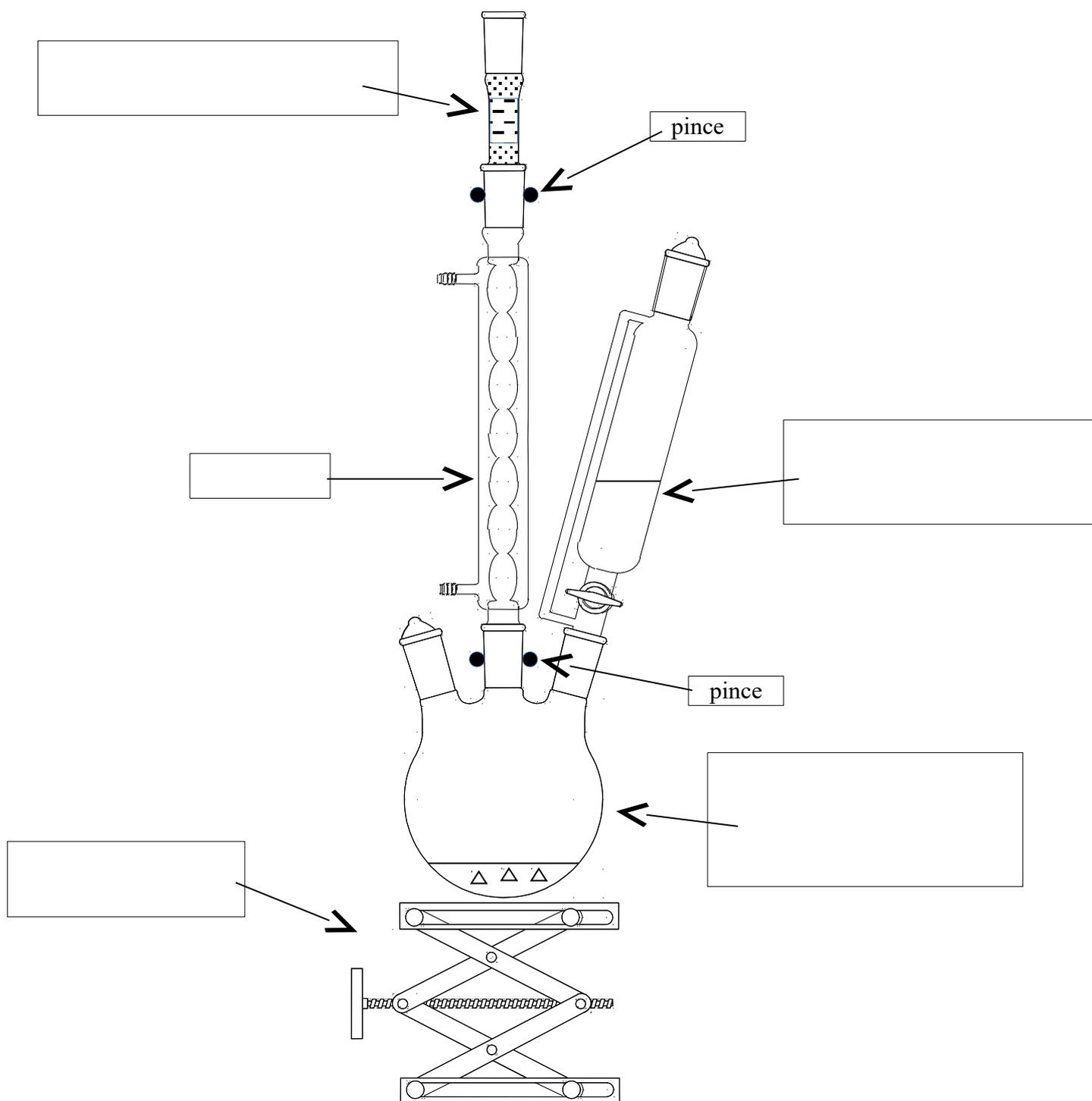
- Décrire et mettre en œuvre le protocole expérimental de préparation d'un organomagnésien mixte par insertion de magnésium dans la liaison carbone-halogène.
- Mettre en œuvre un protocole de synthèse magnésienne et en justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.

Compétences techniques de chimie organique :

- 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.
- Utiliser un réfrigérant à reflux, contrôler et réguler le reflux.
- Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures expérimentales.
- Élaborer et mettre en œuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
- Réaliser une extraction liquide-liquide.
- Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter.
- Distinguer extraction et lavage d'une phase.
- Réaliser et mettre en œuvre une filtration sous pression réduite.
- Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage froid ou saturé, trituration, essorage.
- Mettre en œuvre « une pesée à masse constante » d'un solide humide.
- À partir d'une mesure appropriée, déterminer le rendement d'une synthèse.

I. Préparation de l'organomagnésien mixte Ph-Mg-Br

Montage utilisé :



Protocole expérimental :

- Placer 0,50 g de **magnésium** en copeaux (quantité prépesée) dans le tricol. ($M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- Adapter sur le tricol une ampoule de coulée, un bouchon et, sur le col central, un réfrigérant à boules muni d'une garde au chlorure de calcium. Mettre la circulation d'eau.
- Introduire dans le tricol un barreau aimanté sec. (Ne pas démarrer l'agitation).

- Graisser légèrement tous les rodages pour garantir une bonne étanchéité du montage.
- Mesurer environ 20 mL d'**éther diéthylique anhydre** ($d = 0,715$; $T_{\text{éb}} = 34,5$ °C) dans une éprouvette sèche en verre.
- A l'aide d'une seringue sèche ou d'une burette graduée sèche, mesurer 2,0 mL de **bromobenzène** ($M = 157 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 1,49$). Les verser dans l'éprouvette sèche contenant l'éther diéthylique anhydre.
- Verser le tout dans l'ampoule de coulée préalablement fermée. Fermer le montage et le sécuriser à l'aide de clips.
- Recouvrir le **magnésium** avec un **minimum de solution de bromobenzène dans l'éther diéthylique.**
- Si la réaction démarre, l'éther se met à bouillir (on observe d'abord quelques toute petites bulles) et se trouble. Mettre alors l'agitation en route.
- Si la réaction ne démarre pas, ajouter **quelques cristaux de diiode** et attendre quelques minutes. Si la réaction ne démarre toujours pas, chauffer quelques minutes à l'aide d'un sèche-cheveux. L'ébullition doit se poursuivre, même sans chauffage.
- Introduire ensuite goutte-à-goutte la solution de bromobenzène dans l'éther diéthylique. Le débit doit permettre le maintien d'une ébullition douce (il faut environ 10 minutes pour tout ajouter).
- Porter à reflux à l'aide d'un bain-marie pendant environ 10 minutes. (Prendre de l'eau chaude au robinet pour gagner du temps).

Questions :

1. Reproduire le schéma du montage.
2. Justifier les précautions prises : garde, solvant anhydre, verrerie sèche, goutte-à-goutte.
3. Écrire l'équation bilan de la réaction de formation de l'organomagnésien ainsi que celle justifiant les précautions citées ci-dessus.
4. Quel est le rôle du diiode ?
5. Calculer les quantités de bromobenzène et de magnésium introduites. Commenter.

II. Addition de la carboglace ($\text{CO}_{2(s)}$)

La carboglace est environ à la température de -80°C : ce réactif peut causer des brûlures, il faut donc le manipuler avec des pinces.

- Remplacer le bain marie par un bain d'eau froide pour refroidir le contenu du ballon. Maintenir l'agitation.
- Demander au professeur de placer quelques grammes de **carboglace**, préalablement séchée, dans le ballon et agiter doucement. Le mélange devient visqueux.
- Ajouter environ 20 mL d'**éther diéthylique**. Agiter quelques minutes. Attendre que l'excès de **carboglace** soit sublimé.

III. Hydrolyse

- Remplacer le bain d'eau par un bain de glace (mélange eau/glace ($T = 0^{\circ}\text{C}$) pour assurer un bon contact).
- Ajouter doucement 30 mL d'eau très froide (mélange **glace + eau**) à l'aide de l'ampoule de coulée. Le contenu du ballon devient très pâteux. On pourra homogénéiser à l'aide d'un agitateur en verre.
- A l'aide de l'ampoule de coulée, ajouter ensuite avec précaution environ 20 mL d'**acide chlorhydrique** ($\text{HCl} : 5 \text{ mol.L}^{-1}$). Agiter quelques minutes.
- Tous les solides doivent se dissoudre. Dans le cas contraire, poursuivre l'ajout d'acide.

IV. Isolation et caractérisation de l'acide benzoïque

- Verser le contenu du tricol dans une ampoule à décanter. Agiter avec précaution en ouvrant le robinet fréquemment. Retirer la **phase aqueuse**. (La conserver dans un bécher). (*FICHE N°1*)
- Extraire trois fois la phase organique avec 10 mL de **soude** à environ 1 mol.L^{-1} . (*FICHE N°1*)
Vérifier, avec du papier pH, que le pH de la phase aqueuse obtenue est basique. Sinon renouveler l'opération.
- Rassembler les **phases aqueuses issues de l'extraction** dans un bécher propre. (On laissera pour l'instant la **phase organique** dans l'ampoule à décanter.)
- Placer le bécher dans un bain de glace. Ajouter goutte-à-goutte HCl concentré jusqu'à $\text{pH} = 1$. Homogénéiser doucement au fur et à mesure avec un agitateur en verre. Les cristaux d'acide benzoïque apparaissent. Laisser reposer quelques minutes de façon à ce que la cristallisation soit complète.
- Filtrer sous vide les cristaux obtenus. Les laver à l'eau froide. (*FICHE N°2*)
- Récupérer le solide blanc obtenu et le peser. (Pour cela, peser une coupelle vide (on dit qu'on la tare) puis repeser-la lorsqu'elle contient le solide et faire la différence.)
- S'il vous reste du temps, prendre ensuite le point de fusion à l'aide du banc Kofler. (*FICHE N°2*)
Comparer avec la littérature ($T_f = 122^{\circ}\text{C}$).

Questions :

1. Reproduire le schéma de l'ampoule à décanter. Repérer la position des différentes phases.
2. Dans le protocole, il est écrit : « Extraire trois fois la phase organique avec 10 mL de soude à environ 1 mol.L^{-1} ». Expliquer pourquoi il s'agit d'une extraction et non d'un lavage.
3. Sachant que le pK_a du couple (acide benzoïque/ ion benzoate) est d'environ 4,2, à quel pH faut-il se placer en fin de neutralisation pour être sûr d'avoir récupéré au moins 99% d'acide benzoïque.
4. Lors de la filtration sur Büchner, pourquoi rince-t-on les cristaux à l'eau froide ?
5. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'acide benzoïque à partir de l'organomagnésien.
6. Calculer le rendement de la synthèse. (On admet que la carboglace est introduite en excès).