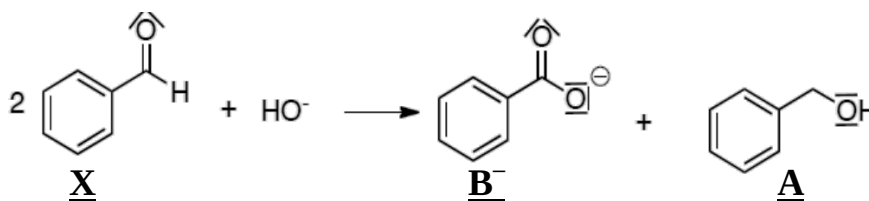


Isolement des produits à l'issue d'une synthèse

Contexte de la séance :

Le benzaldéhyde **X** est utilisé dans l'industrie agro-alimentaire comme arôme (odeur d'amande amère). En présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (K^+ , HO^-), le **benzaldéhyde** est susceptible de réagir sur lui-même selon la réaction de Cannizzaro :



A l'issue de cette réaction, on obtient un mélange de deux espèces :

- l'**ion benzoate B⁻**, base conjuguée de l'acide benzoïque (couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) ; l'acide benzoïque est utilisé comme conservateur et agent fongicide dans de nombreuses boissons « light » sous le code E210, et est naturellement présent dans certains produits naturels tels que la propolis ou les canneberges ;
- l'**alcool benzylique A**, un antiseptique de type bactéricide et fongicide.

Le but de ce TP est d'isoler ces deux espèces (nous les identifierons dans le TP de Chimie 03).

Données physico-chimiques :

Le tableau ci-dessous regroupe certaines données physico-chimiques relatives aux différentes espèces chimiques rencontrées dans ce TP.

Produit	T _{fusion} (°C)	T _{ébullition} (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité	Solubilité	Autre	Sécurité
Benzaldéhyde X	-56	178	106	1,04	- Très peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique	Miscible avec l'alcool benzylique	 Nocif en cas d'ingestion. Provoque une irritation des yeux.
Alcool benzylique A	-15	205	108	1,04	- Solubilité dans l'eau assez faible (40 g.L ⁻¹ à 17°C) - Très soluble dans l'éther diéthylique	Indice de réfraction $n_D^{25} = 1,5384$	 Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation.
Acide benzoïque BH ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)	122		122		- Solubilité dans l'eau : 1,5 g.L ⁻¹ à 10°C 2,4 g.L ⁻¹ à 25°C 68 g.L ⁻¹ à 95°C - Solubilité faible dans l'éther diéthylique : 2,4 g.L ⁻¹ à 25°C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ est l'acide du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$: pKa = 4,2	 Nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux.
Benzoate de potassium B⁻, K⁺ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, K^+)					- Très soluble dans l'eau (400 g.L ⁻¹ à 20 °C) - Insoluble dans l'éther diéthylique	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est la base du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$: pKa = 4,2	 Provoque une irritation des yeux.
Ether diéthylique		35		0,70	Faiblement miscible avec l'eau (60,4 g.L ⁻¹ à 25 °C)		 Liquide et vapeurs inflammables Nocif en cas d'ingestion Peut provoquer somnolence ou vertiges
Acide chlorhydrique (H_3O^+ (aq), Cl^- (aq))						H_3O^+ est l'acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	6 mol.L ⁻¹
Hydroxyde de potassium (K^+ (aq), HO^- (aq))						HO^- est la base du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$	

Travail préparatoire :

Pour pouvoir travailler efficacement lors de ce TP, il est indispensable de consulter et de vous approprier certaines des méthodes expérimentales et techniques de chimie organique de la Fiche Technique 05. On lira donc avant de venir en TP les paragraphes suivants :

- III- Extraction liquide/liquide
- IV- Séchage d'un liquide organique
- V- Filtration et essorage
- IX- Utilisation de l'évaporateur rotatif

Pour préparer ces séances, vous pouvez aussi visualiser avec intérêt les vidéos des liens ci-dessous :

Extraction liquide-liquide	Filtration et Essorage
https://youtu.be/iHk2tV8KwUI	https://youtu.be/2XkwYikTxao
 la vidéo dure 24 minutes, la première partie (entre 2'20 et 7'56) peut éventuellement être passée dans un premier temps.	 vidéo de 12 minutes

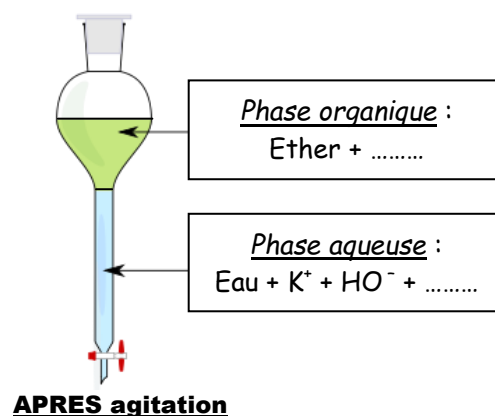
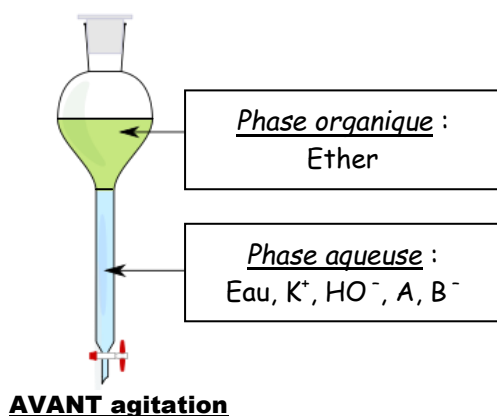
I- EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

On a réalisé la réaction de Cannizzaro présentée en introduction en mélangeant du benzaldéhyde **X** avec un excès d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ($K^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$). A l'issue de cette réaction, supposée totale, on obtient le mélange réactionnel présent dans le flacon mis à disposition. Ce mélange contient donc 5 espèces chimiques : l'alcool benzylique **A** (produit de la réaction), les ions benzoate **B⁻** (produit de la réaction), les ions potassium **K⁺** (spectateurs), les ions hydroxyde **HO⁻** (réactif en excès) et l'eau (solvant). Il n'y a a priori plus de benzaldéhyde **X** qui était le réactif limitant, entièrement consommé vu que la réaction est totale.

Les premières étapes ci-dessous vont permettre de séparer les ions benzoate **B⁻** de l'alcool benzylique **A**.

- » A l'aide d'une éprouvette graduée, prélever sous VOTRE hotte $V_0 = 35$ mL de mélange réactionnel et les introduire dans une ampoule à décanter posée sur un support.
- » Boucher l'ampoule à décanter, l'apporter dans la hotte AU FOND DE LA SALLE et la poser sur un support. A l'aide d'une éprouvette graduée, prélever $V_1 = 20$ mL d'éther et les introduire dans l'ampoule à décanter. Boucher l'ampoule à décanter.
- » Revenir sous VOTRE hotte avec l'ampoule à décanter (maintenir le bouchon d'une main car il peut « sauter »). En prenant les précautions d'usage, réaliser l'extraction liquide/liquide.
- » Laisser décanter.

- 1- A l'aide des données physico-chimiques du tableau introductif, indiquer quelle espèce chimique l'éther a extrait de la phase aqueuse : est-ce **A** ou **B⁻** ? Justifier puis compléter les légendes de l'ampoule à décanter APRES agitation.



- 2- Quel est le solvant de la phase aqueuse ? de la phase organique ? Justifier alors la position relative de ces deux phases dans l'ampoule à décanter.
- 3- Pourquoi avoir choisi l'éther comme solvant extracteur ? Donner deux raisons (voir **III-** de la Fiche technique 05).
- 4- Pourquoi prélève-t-on les différents volumes avec une éprouvette graduée et pas avec une pipette jaugée ?

» Récupérer la phase aqueuse dans un bécher et identifier celui-ci en disposant un papier légendé dessous. Réserver ce bécher pour plus tard et laisser la phase organique dans l'ampoule à décanter.

- 5- Le protocole précédent n'a réalisé qu'une seule extraction avec $V_1 = 20$ mL d'éther. Mais si le temps nous l'avait permis, il aurait été préférable de faire une première extraction avec $V_2 = 10$ mL d'éther, de récupérer la phase aqueuse puis de lui faire subir une deuxième extraction avec $V_2 = 10$ mL d'éther. D'après vous, pourquoi ? (voir **III-** de la Fiche technique 05).

II- TRAITEMENT DE LA PHASE ORGANIQUE

Le but de cette partie est d'isoler l'alcool benzylique **A** présent dans la phase organique.

- » A l'aide d'une éprouvette graduée, introduire $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'eau distillée dans l'ampoule à décanter puis réaliser sous VOTRE hotte une extraction liquide/liquide avec les précautions d'usage.
- » Laisser décanter puis récupérer la phase aqueuse dans un bécher (laisser la phase organique dans l'ampoule à décanter).
- » Estimer le pH de cette phase aqueuse à l'aide du matériel disponible.

7- Quel matériel avez-vous utilisé pour « estimer » le pH de la phase aqueuse ? Quelle valeur de pH obtenez-vous ? Cette phase aqueuse est-elle acide, basique ou neutre ? Quelle espèce chimique est responsable de cette valeur de pH ?

» Traiter de nouveau la phase organique avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'eau distillée autant de fois que nécessaire jusqu'à obtenir une phase aqueuse dont le pH est neutre.

» Récupérer alors la phase organique dans un erlenmeyer.

7- A l'issue de cette étape, on peut considérer que la phase organique ne contient que l'éther et l'alcool benzylique **A**. Cependant, la manipulation de l'ampoule à décanter fait que de l'eau est probablement mélangée à cette phase organique. Quel produit disponible dans la salle faut-il rajouter à cette phase organique pour éliminer ces traces d'eau ? (voir IV- de la Fiche technique 05).

» En suivant les consignes de la Fiche Technique 05, rajouter ce produit à la phase organique.

» Peser un ballon s'adaptant sur l'évaporateur rotatif et noter sa masse m_1 : $\Rightarrow m_1 = \underline{\hspace{2cm}}$

» Filtrer la phase organique sur papier plissé et placer le filtrat dans le ballon (ou, plus rapidement, verser délicatement le contenu de l'erlenmeyer dans le ballon en laissant le solide dans l'erlenmeyer).

NB : Pour gagner du temps, on introduira éventuellement les phases organiques de plusieurs binômes dans un même ballon. Avant de passer à l'étape suivante, **demandez conseil au professeur**.

» Adapter le ballon sur l'évaporateur rotatif puis suivre les consignes indiquées par le professeur pour utiliser l'appareil dans les meilleures conditions (Consigne particulière : ne pas descendre sous une pression de **600 mbar**).

» Laisser fonctionner l'évaporateur rotatif pendant une trentaine de minutes puis noter la masse m_2 du ballon à l'issue de cette étape : $\Rightarrow m_2 = \underline{\hspace{2cm}}$

NB : Si le ballon contenait les phases organiques de plusieurs binômes, préciser ce nombre ici : **N** = $\underline{\hspace{2cm}}$

8- Quelle espèce chimique a-t-on a priori éliminée lors de l'utilisation de l'évaporateur rotatif : l'éther ou l'alcool benzylique ? Quel est l'intérêt de l'avoir éliminée sous pression réduite ? (voir IX- de la Fiche technique 05).

III- TRAITEMENT DE LA PHASE AQUEUSE

Le but de cette partie est de transformer les ions benzoate **B⁻** (présents dans la phase aqueuse récupérée à l'issue de l'extraction liquide/liquide) en **acide benzoïque BH** puis d'isoler cet acide.

» Estimer le pH de la phase aqueuse récupérée à l'issue du I- à l'aide du matériel disponible : $\Rightarrow \text{pH}_{\text{initial}} = \underline{\hspace{2cm}}$

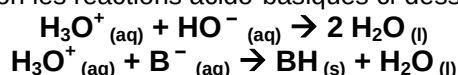
» Dans un cristallisoir (ou dans un bol métallique), préparer un bain d'eau glacée : pour cela, verser environ 1 cm d'eau du robinet dans le cristallisoir et y rajouter quelques morceaux de glace pilée.

» Sous VOTRE hotte, disposer le bécher contenant la phase aqueuse récupérée à l'issue du I- dans ce bain d'eau glacée.

» Sous la hotte AU FOND DE LA SALLE, verser environ 10 mL d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à 6 mol.L^{-1} dans un petit bécher.

» Verser cette solution petit à petit dans la phase aqueuse jusqu'à atteindre un pH proche de 1.

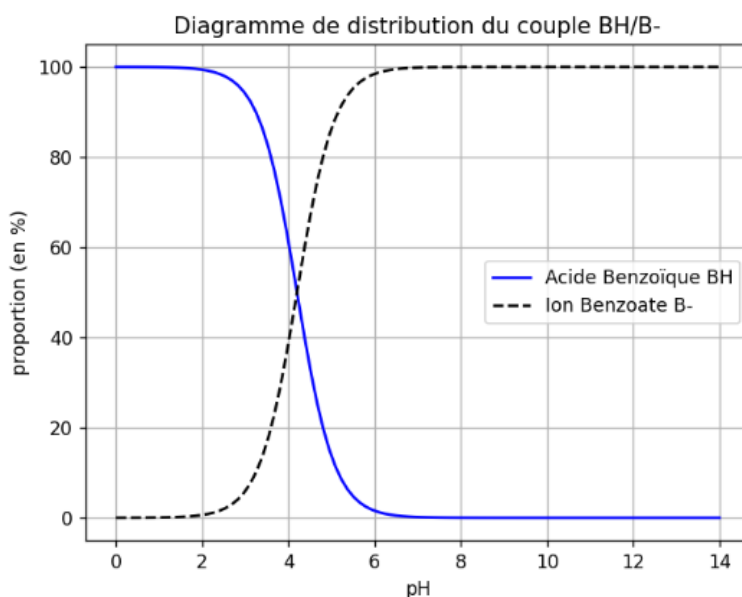
Lors de cette étape, les ions oxonium H_3O^+ présents dans l'acide chlorhydrique réagissent avec les ions hydroxyde HO^- et avec les ions benzoate B^- selon les réactions acido-basiques ci-dessous :



Ces réactions étant exothermiques, elles libèrent de la chaleur. Pour des raisons de sécurité, on a donc réalisé cette étape dans un bain d'eau glacée, ce qui limite l'énergie libérée.

9- Laquelle de ces réactions est responsable de la formation d'un solide blanc ? Quel est ce solide ? A l'aide des données, expliquer pourquoi cette espèce apparaît sous forme solide.

- 10- Pourquoi le fait de travailler dans un bain d'eau glacée permet-il d'obtenir davantage de solide à l'issue de cette étape ?
- 11- Le diagramme de distribution ci-dessous indique comment se répartissent l'acide benzoïque BH et l'ion benzoate B⁻ selon le pH. Utiliser ce diagramme pour expliquer pourquoi il faut atteindre un pH proche de 1 à la fin de cette étape.



- » Avec les précautions d'usage, installer le dispositif de filtration sous vide sur votre paillasse.
- » L'utiliser pour filtrer le contenu du bécher précédent.
- » Une fois le solide essoré, couper le vide puis l'eau du robinet.
- » Rajouter un peu d'eau distillée froide sur le solide puis triturer le solide avec une spatule.
- » Ouvrir l'eau du robinet puis créer le vide pour essorer de nouveau le solide.
- » Une fois le solide essoré, couper le vide puis l'eau du robinet.

- 12- Donner les deux avantages d'une filtration sous vide par rapport à une filtration classique sur papier plissé (voir V- de la Fiche technique 05).
- 13- Pourquoi rajoute-t-on de l'eau sur le solide déjà essoré et le triture-t-on ensuite ? Quel nom donne-t-on à cette étape ? Et pourquoi la réalise-t-on avec de l'eau froide et pas avec de l'eau chaude ?

- » Peser une enveloppe en papier fournie par le professeur et noter sa masse m_3 : ➔ $m_3 =$ _____
- » Récupérer le solide à l'aide d'une spatule et le placer dans l'enveloppe en papier.
- » Donner cette enveloppe au professeur qui vous la redonnera à la prochaine séance pour analyser le produit obtenu.
- » A la prochaine séance, peser l'enveloppe et son contenu et noter la masse m_4 correspondante : ➔ $m_4 =$ _____

- 14- A la prochaine séance, on pourra espérer que le produit présent dans l'enveloppe aura eu le temps de sécher naturellement. Mais au laboratoire, on dispose d'un appareil qui peut sécher le produit en un temps plus court, de l'ordre de quelques heures. Comment s'appelle cet appareil et comment le règle-t-on ?

Isolement des produits à l'issue d'une synthèse – FICHE REPONSE**I- EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

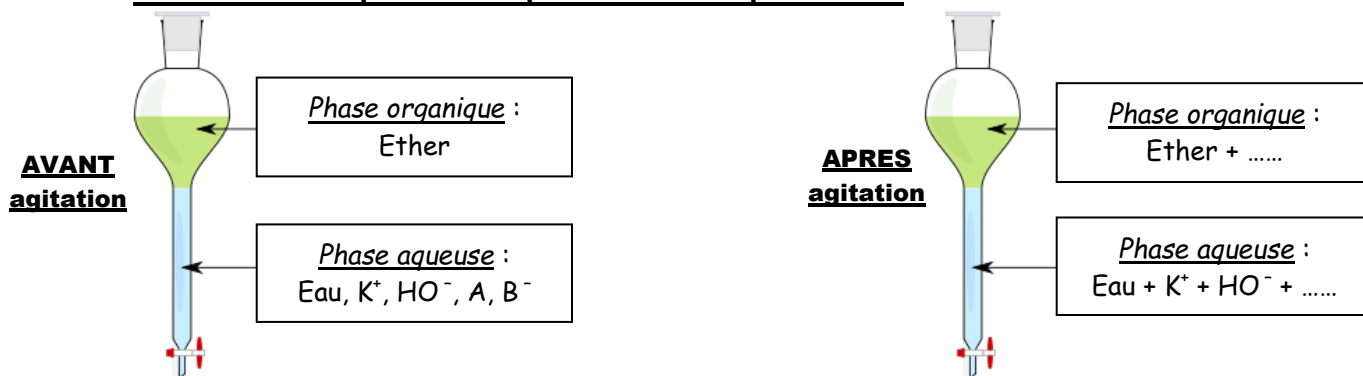
1- L'extraction d'une espèce chimique par un solvant fait intervenir la notion de SOLUBILITE. Plus la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant est, plus cette espèce chimique aura tendance à vouloir se dissoudre dans le solvant en question.

Dans le mélange réactionnel traité, les espèces **A** et **B⁻** sont en phase ; le solvant choisi pour réaliser l'extraction est l'..... . Pour savoir quelle espèce sera extraite, il faut donc comparer la solubilité de **A** et de **B⁻** dans l'..... et dans l'..... :

• **A** est plus soluble dans l'..... que dans l'..... : **A** n'a donc aucun intérêt à rester dans la phase lors de l'agitation ; **A se solubilise dans la phase**

• **B⁻** est plus soluble dans l'..... que dans l'..... : **B⁻** n'a donc aucun intérêt à aller se solubiliser dans la phase ; **B⁻ reste donc la phase**

C'est donc l'espèce qui est extraite par l'éther.



2- Par définition, le solvant de la phase aqueuse est l'..... alors que celui de la phase organique est l'.....

Ces deux solvants étant non, **on observe 2 phases distinctes, la phase supérieure étant constituée du solvant le dense.** Or, la densité de l'éther ($d_{\text{ether}} = \dots$) est plus faible que celle de l'eau ($d_{\text{eau}} = \dots$). On en déduit donc que **la phase constitue la phase supérieure et que la phase aqueuse constitue la phase**

3- On choisit l'éther comme solvant extracteur car :

• C'est un **solvant non** avec le solvant dans lequel se trouvent initialement les deux espèces **A** et **B⁻** (ici l'eau) ;

• **Une des deux espèces A et B⁻ est soluble dans ce solvant extracteur que dans le solvant initial** dans lequel se trouvent ces deux espèces (ici, **A** est plus soluble dans l'..... que dans l'.....) **et l'autre y est moins soluble** (ici, **B⁻** est moins soluble dans l'..... que dans l'.....).

4- Quand on réalise une extraction, les volumes mentionnés n'ont pas besoin d'être connus avec C'est pourquoi on utilise une éprouvette graduée plutôt qu'une pipette jaugée, la première étant moins que la seconde.

5- Les deux manipulations proposées utilisent au final le même volume (20 mL) de solvant extracteur sauf que la 1^{ère} manipulation propose de l'utiliser en fois sur la phase aqueuse alors que la 2^{ème} propose de l'utiliser en fois.

Si la 2^{ème} méthode est privilégiée, c'est parce qu'elle permet d'extraire d'espèce A que la 1^{ère} méthode. En effet, **une extraction multiple est toujours plus qu'une extraction simple.**

II- TRAITEMENT DE LA PHASE ORGANIQUE

6- Pour « estimer » le pH de la phase aqueuse, on utilise du On obtient un **pH proche de** Cette valeur étant la phase aqueuse est

On pouvait s'y attendre car l'énoncé indique que la réaction de Cannizzaro est préparée en utilisant un de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ($K_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$). Une fois la réaction terminée, **il reste donc une grosse quantité d'ions hydroxyde** responsables de la forte basicité du milieu.

7- On rajoute du dans la phase organique afin d'éliminer toutes les traces d'eau dans celle-ci. On sait qu'on en a mis suffisamment quand une partie du sulfate de magnésium présent dans le mélange est , c'est-à-dire que celui-ci est présent sous forme de

8- Lors de l'utilisation de l'évaporateur rotatif, **on élimine le liquide le plus** , c'est-à-dire celui qui a la **température d'ébullition la plus** Or, ici, deux liquides sont susceptibles d'être présents : l'..... ($T_{éb} = 205\text{ °C}$) et l'..... ($T_{éb} = 35\text{ °C}$). Ici, **c'est donc l'..... qui est éliminé.**

L'éliminer sous pression réduite permet d'avoir une température d'ébullition que celle mentionnée dans les tables (donnée pour une pression de 1 bar) : par conséquent, il n'y a pas besoin de chauffer le mélange pour procéder à l'évaporation, chauffage qui peut parfois les molécules organiques qu'on cherche à isoler car celles-ci sont parfois sensibles à la chaleur. De plus, l'évaporation est rapide.

III- TRAITEMENT DE LA PHASE AQUEUSE

9- La seule espèce solide qui apparaît en tant que produit dans les équations de ces réactions est l'espèce C'est donc la réaction « » qui est responsable de la formation d'un solide blanc.

Il s'agit donc de l'..... . Il apparaît sous forme solide car **il est très peu** **dans l'eau** et que **sa température de** **est inférieure à la température**

10- On réalise l'ajout d'acide chlorhydrique à froid tout d'abord pour des **raisons de** : en effet, les réactions précédentes sont exothermiques et dégagent de la chaleur. Pour éviter toute projection, on opère donc à froid.

De plus, d'après les données du tableau introductif, **l'acide benzoïque est d'autant** **soluble que le mélange est** Travailler à froid permet donc de **faire apparaître** **d'acide benzoïque solide** lors de l'opération.

11- D'après le diagramme de distribution du couple BH/B^- , on constate que pour un pH proche de 1, il n'y a **quasiment que l'espèce** **qui existe**. Se placer à ce pH permet donc de récupérer la de cette espèce.

12- Par rapport à une filtration classique, la filtration sous vide est **plus** et permet d'obtenir un **produit solide plus**

13- On rajoute de l'eau sur le solide déjà essoré et on triture ensuite afin d'..... **les impuretés** qui pourraient être piégées dans la masse. Cette étape porte le nom de

On réalise cette étape avec de l'eau froide pour **le moins possible d'acide benzoïque**. En effet, l'acide benzoïque étant soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, une partie plus importante de cet acide se solubiliserait donc dans l'eau que dans l'eau et on obtiendrait alors de solide à la fin.

14- **L'étuve** est un appareil qui permet de **le produit solide afin de le** **de son eau**. On le règle à une température à la température d'ébullition de l'eau qu'on souhaite évaporer (en effet, inutile de chauffer jusqu'à 100 °C , l'eau s'évapore aussi à des températures inférieures), mais aussi **inférieure à la température de** du solide qu'on veut sécher (ici, il s'agit de l'acide benzoïque, dont la température de à pression atmosphérique vaut 122 °C).

On peut donc régler la température de l'étuve à une **température de l'ordre de** **°C** (en tout cas, à 100 °C).