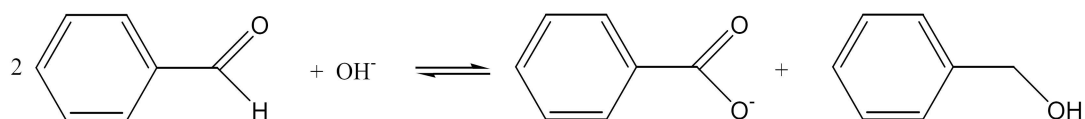


TP de chimie n°1 : Synthèse organique – La réaction de CannizzaroCapacités expérimentales :

- 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.
- Choisir un moyen approprié pour réguler une éventuelle ébullition.
- Utiliser un réfrigérant à reflux, contrôler et réguler le reflux.
- Mettre en œuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation.
- Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'une espèce chimique, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures.
- Réaliser une extraction liquide-liquide.
- Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter.
- Distinguer extraction et lavage d'une phase.
- Élaborer et mettre en œuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
- Réaliser et mettre en œuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite.
- Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.
- Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.
- Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation.
- Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation, le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre.
- Repérer une température de fusion.
- Comparer les données tabulées aux valeurs mesurées et interpréter d'éventuels écarts.
- À partir d'une mesure appropriée, déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.

Introduction

La réaction de Cannizzaro est une réaction de dismutation des aldéhydes. Celle-ci a lieu en milieu fortement basique et n'est envisageable que sur des aldéhydes ne possédant pas d'hydrogène en α . Le bilan de cette réaction avec du benzaldéhyde est le suivant :



I/ Mode opératoire



L'emploi de solutions concentrées d'acide chlorhydrique et de potasse impose le port de gants, en plus bien sûr, d'une blouse et de lunettes de protection.

Attention à régler l'agitation magnétique de façon à éviter les projections.

1. Synthèse

- Dans un ballon muni d'un barreau aimanté, dissoudre 5 g de potasse KOH (attention aux projections) dans 5 mL d'eau.
- Quand la solution est homogène, introduire alors 5 mL de benzaldéhyde et adapter le réfrigérant au ballon. On prendra soin de bien graisser les rodages. Ajouter quelques grains de pierre ponce. Le mélange est alors porté à reflux pendant environ 15 minutes.
- Après l'arrêt du chauffage, on refroidit le ballon dans un bain d'eau froide et on verse 10 à 20 mL d'eau jusqu'à l'obtention d'une solution homogène à température ambiante.

2. Séparation des produits de la réaction

On souhaite récupérer séparément les deux produits de la réaction, l'alcool benzylique et l'acide benzoïque, par **extraction liquide-liquide**.

Données :

Produit	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans cyclohexane	$T_{fus} (^{\circ}C)$	$T_{éb} (^{\circ}C)$	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	n_D	Densité
Alcool benzylique	o	oooo	-15	203	108	1,5396	1,04
Acide benzoïque	o	oooo	122	249	122	-	
Benzoate de potassium	oooo	o			160	-	
Benzaldéhyde		ooo	-56	178	106	1,5463	1,04
Cyclohexane		-	6,5	81	84	1,4266	0,78

o Peu soluble

ooo Soluble

oooo Très soluble

pK_a (acide benzoïque/benzoate) = 4,2

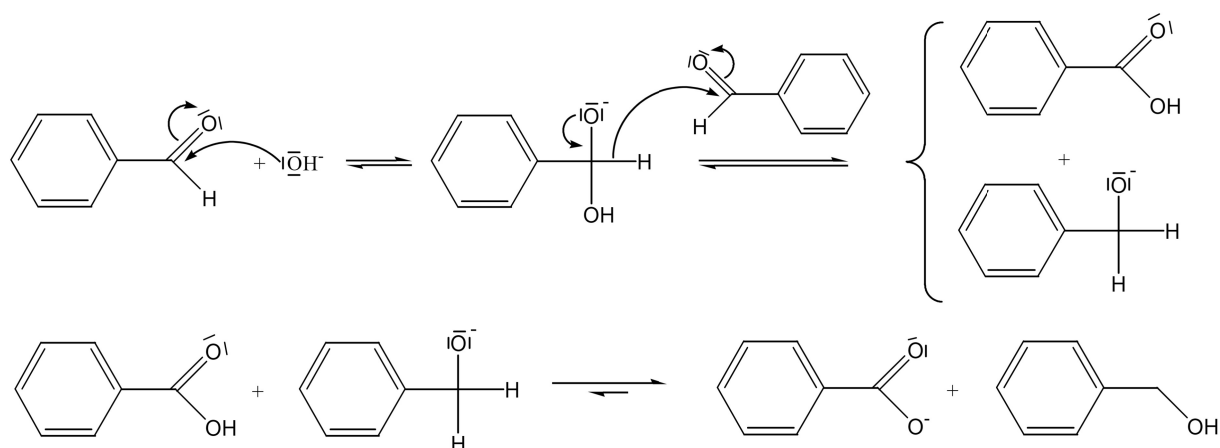
- Faire deux extractions de la phase aqueuse avec des portions de cyclohexane d'environ 30 mL chacune. Séparer phase aqueuse et phase organique. A l'issue de la deuxième extraction, recueillir la phase aqueuse dans un erlenmeyer et laisser la phase organique dans l'ampoule à décanter (avec un bécher dessous !).
- Placer l'erlenmeyer contenant la phase aqueuse dans un bain d'eau glacée et l'acidifier lentement avec de l'acide chlorhydrique concentré en contrôlant le pH. Filtrer les cristaux blancs sur Büchner, les rincer à l'eau.

3. Purification et caractérisation de l'acide benzoïque

- Recristalliser dans l'eau les cristaux obtenus précédemment.

II/ Discussion

Le mécanisme proposé pour la réaction de Cannizzaro est le suivant :



- Pourquoi ce mécanisme n'est-il possible qu'avec des aldéhydes ne possédant pas d'hydrogène en α ?

Mode opératoire

- Faire un schéma du montage à reflux. Quel est l'intérêt d'un tel montage ?
- Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs et remplir un tableau d'engagement. Quel est le réactif limitant ?

Séparation des produits de la réaction

- Expliquer où se trouvent les différents produits lors des différentes phases d'extraction.
- Pourquoi faut-il acidifier la phase aqueuse pour obtenir la cristallisation de l'acide benzoïque ? Comment décider l'arrêt de l'ajout d'acide chlorhydrique ?

Purification et caractérisation de l'acide benzoïque

- Proposer une méthode pour purifier l'acide benzoïque obtenu, sachant qu'il se trouve sous forme solide.
- Comment peut-on contrôler la pureté de l'acide benzoïque ? Faire le contrôle et conclure.
- Calculer le rendement en acide benzoïque.

Question supplémentaire : Proposer une suite d'opérations permettant d'obtenir l'alcool benzylique pur à partir de la phase organique.