

DANQUIGNY

Anais

CHAMPEYROUX

Rude

TP 1: PARTAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE ENTRE DEUX SOLVANTS: RÉACTION DE CANNIZZARO

PARTIE A - partage de l'acide benzoïque entre deux solvants.

Les objectifs de cette partie sont :

- Déterminer la constante de partage apparente de l'acide benzoïque dans l'eau et le dichlorométhane.
- Étudier l'effet d'un fractionnement du volume de solvant extracteur.
- De comprendre le principe d'un relargage.

Remarques préliminaires.

- On étudie la réaction :



On notera l'acide benzoïque "ab" ou " $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ "

Un groupe -COH entraîne en phase aqueuse environ 4 ou 5 atomes de carbone.

- Par définition la constante de partage est :

$$K^a(T) = \frac{a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{\text{org}}}{a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{\text{aq}}}$$

Dans certains cas on peut assimiler l'activité à la concentration pour un liquide sauf si la solution est trop concentrée ou qu'il y a trop d'ions dans la solution.

Ici on considèrera donc la constante apparente de réaction :

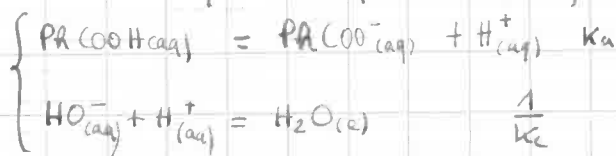
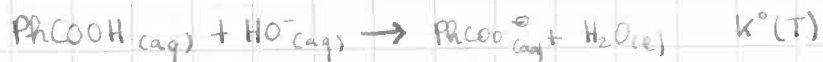
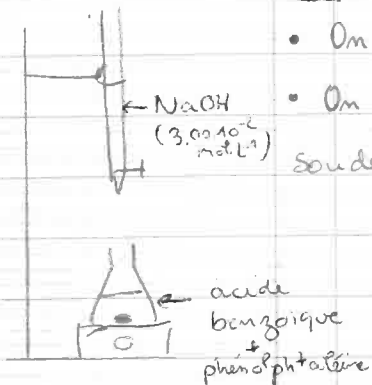
$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{org}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{aq}}}$$

OBJECTIF 1:

Q₁. Pour laver un acide dans une phase organique on utilise une base en solution aqueuse. De même pour laver un oxydant en phase organique on utilise un réducteur en solution aqueuse.

Q₂. Après avoir réalisé la manipulation 1 :

- On récupère la phase aqueuse dans un erlenmeyer de 250 mL
- On titre l'acide benzoïque restant en phase aqueuse par de la soude.



$$\text{Donc } K^{\circ}(T) = \frac{K_a}{K_e} = 10^{9.8} > 10^4$$

C'est ~~une~~ une réaction acide-base donc rapide et elle est quantitative
c'est donc une réaction de titrage adaptée.

Comme la concentration initiale en acide benzoïque est de 1.00×10^{-2} mol.L⁻¹, on choisit la soude à 3.00×10^{-2} mol.L⁻¹ pour le titrage.

À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques. Donc :

$$\frac{M_{ab,i}}{1} = \frac{M_{OH^-_{equiv}}}{1} \Leftrightarrow M_{ab,i} = [\text{NaOH}] V_E$$

$$\text{avec } M_{ab,i} = 100 \times 10^{-3} \times 1.00 \times 10^{-2} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Si on titre l'entièreté de la phase aqueuse en considérant que tout l'acide benzoïque est resté en phase aqueuse on obtient $V_E = 33$ mL.

La burette fournie étant de 25 mL et en considérant qu'au moins la moitié de l'acide benzoïque va réagir, on aurait V_E autour de la moitié de la burette, ce qui est adapté.

- À l'équivalence il reste en solution aqueuse de l'eau et PhCOO^- ,

donc la solution est basique, on utilise alors le phénolphtaléine comme indicateur de fin de réaction.

Q3. Après manipulation on trouve : $V_{eq①} = 12,0 \text{ mL}$

On calcule :

$$\begin{aligned} \bullet p_{①} &= \frac{n_{ab,eq}}{n_{ab,i,eq}} = \frac{n_{ab,i,eq} - n_{ab,eq,eq}}{n_{ab,i,eq}} \\ &= 1 - \frac{[NaOH] V_{eq①}}{n_{ab,i,eq}} = 1 - \frac{3,00 \cdot 10^{-2} \cdot 12,0 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-2}} \\ &= \underline{63,8 \%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet K_{①} &= \frac{[PhCOOH]_{eq}^{eq}}{[PhCOO^-]_{eq}^{eq}} = \frac{n_{ab,eq,eq}}{V_s} \cdot \frac{V_{aq}}{n_{ab,i,eq}} \\ &= \frac{n_{ab,i,eq} - [NaOH] V_{eq①}}{[NaOH] V_{eq①}} \cdot \frac{V_{aq}}{V_s} \\ &= \underline{8,883} \end{aligned}$$

Q4. On utilise une méthode d'incertitudes de type A.
L'étendue des valeurs est :

$$\{K_{①}\} = \{8,333; 8,880; 8,880; 10,152; 7,923; 8,44; 9,493; 7,820; 7,821; 5,4\} \text{ aberrat}$$

La moyenne est : $\tilde{K}_{①} = 8,64$

L'incertitude est : $u(K_{①}) = 0,76$

Donc $K_{①} = 8,64 \pm 0,76$

OBJECTIF 2 :

Q5. On s'attend à ce que $p_2 > p_1$ et que k^0 ^{reste identique} en bicarbonate c'est une

fonction de T seulement.

Q6. Après manipulation, on trouve $V_{eq,2} = 9,8 \text{ mL}$

En reprenant le calcul de la question 3.

$$p_2 = 1 - \frac{[NaOH]V_{eq,2}}{n_{ab,i}} = 1 - \frac{3,00 \times 10^{-2} \times 9,8 \times 10^{-3}}{1,00 \times 10^{-3}} = \underline{71\%} > p_0$$

Remarque: Dans un futur TP, quand on doit réaliser une extraction avec un volume V_{ext} , il faut TOUJOURS faire une double extraction avec un volume $V_{ext}/2$.

Q7. On cherche la quantité d'aide benzoyique en phase organique après deux extractions par 10,0 mL de dichlorométhane:

1^{re} extraction: avec $V_{org} = 10,0 \text{ mL}$ et $V_{aq} = 100 \text{ mL}$

$$n_{aq,eq,1} = \frac{n_{org,eq} \times V_{aq}}{V_{org} + K_D} = \frac{V_{aq}}{V_{org} + K_D} (n_{ab,i} - n_{aq,eq,1})$$

$$\Rightarrow n_{aq,eq,1} \left(1 + \frac{V_{aq}}{V_{org} + K_D} \right) = \frac{V_{aq}}{V_{org} + K_D} \times n_{ab,i}$$

$$\Rightarrow n_{aq,eq,1} = n_i \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{org} + K_D}{V_{aq}}}$$

2^e extraction: on pose $n_i' = n_{aq,eq,1}$

$$\text{Ainsi: } n_{aq,eq,2} = n_i' \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_D + V_{org}}{V_{aq}}} = n_i \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{K_D + V_{org}}{V_{aq}}} \right)^2$$

$$\text{Donc } p_2 = \frac{n_{ab,i} - n_{aq,eq,2}}{n_{ab,i}} = \frac{n_{ab,i}}{n_{ab,i}} \left(1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{K_D + V_{org}}{V_{aq}}} \right)^2 \right)$$

$$= \underline{1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{K_D + V_{org}}{V_{aq}}} \right)^2}$$

Q7. (suite)

On fait de même pour une extraction par 20,0 mL de dichlorométhane :

$$\text{Après } n_{\text{ex}} \text{ eq.} = n_{\text{ab.}} \left(\frac{1}{1 + K_1 \frac{dV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}} \right) = n_{\text{ab.}} \left(\frac{1}{1 + \frac{K_1}{5}} \right)$$

$$\text{Donc } P_{\text{②}} = 1 - \frac{1}{1 + K_1 \frac{dV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}}$$

On compare $P_{\text{①}}$ et $P_{\text{②}}$ posons $x = K_1 \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}$:

$$(1+x)^2 > 1+2x$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(1+x)^2} < \frac{1}{1+2x}$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{(1+x)^2} > -\frac{1}{1+2x}$$

$$\Rightarrow 1 - \frac{1}{(1+x)^2} > 1 - \frac{1}{1+2x}$$

$\Rightarrow \underline{P_{\text{②}} > P_{\text{①}}}$, le rendement est donc meilleur avec plusieurs extractions

• Après 2 extractions par 10 mL, on obtient :

$$n_{\text{ab. eq. ②}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Et après 1 extraction par 20 mL, on obtient :

$$n_{\text{ab. eq. ①}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

La relation est donc bien vérifiée expérimentalement.

Objectif 3 :

On mélange une solution aqueuse qui contient des molécules organiques. Pour cela on rajoute du chlorure de sodium ^{solide} dans la solution aqueuse.

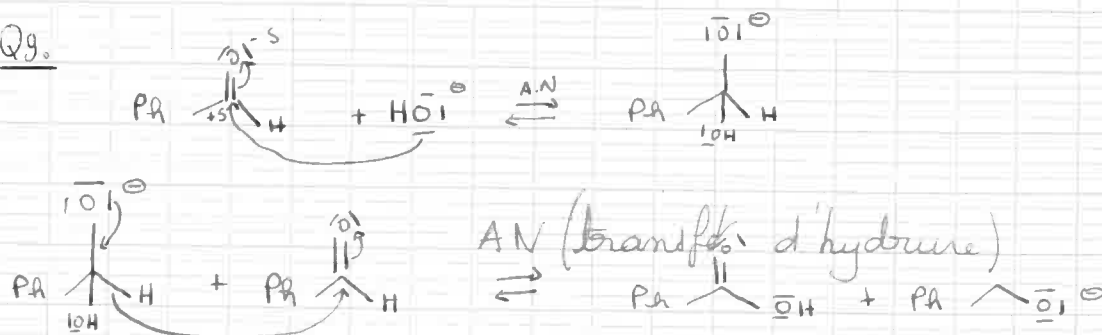
En structurant la phase aqueuse, les molécules organiques se regroupent entre elles - l'extraction par le dichlorométhane aura donc un bien meilleur rendement.

De plus quand on mélange, il y a plein d'ion dans la solution, on ne peut donc pas calculer les activités de K seulement avec les concentrations, il y a un coefficient de proportionnalité qu'on appelle coefficient d'activité.

Q8. On s'attend donc à un rendement ρ_{B} supérieur à ρ_{A} , à une augmentation de la constante de partage (car la concentration dans la phase organique, d'acide benzoïque augmente) et à un volume équivalent V_{eqB} inférieur à V_{eqA} .

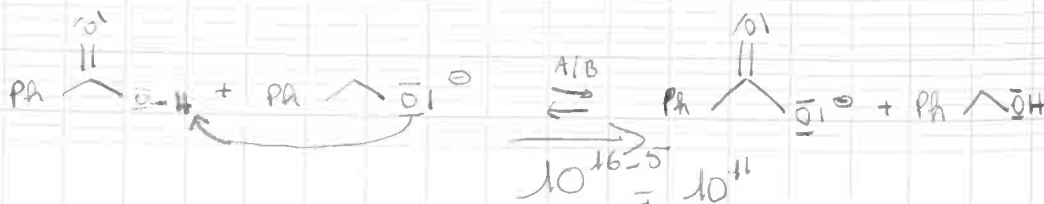
PARTIE B : Réaction de Cannizzaro

Q9.



Or, $pK_A (RC(=O)OH / RC(=O)O^-) \approx 5$ et $pK_A (RCHOH / RCHO^-) \approx 16$

Donc $K^{\circ} = 10^{11} > 10^4$

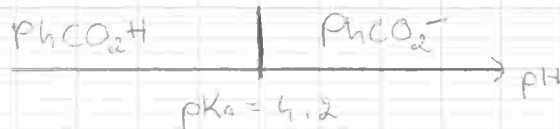


Q10



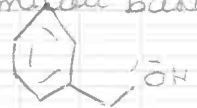
Le carbone fonctionnel s'est à la fois oxydé et réduit, c'est bien une dismutation.

Q11: Diagramme de prédominance



Q12. • PhCO_2^- est un ion, il est donc hydrophile, son acide conjugué PhCOOH , aussi (beaucoup moins) (mais il n'y en a pas par on).

• PhCH_2OH possède 1 groupe OH polar et on mettra basique) 7 atomes de carbone, il est donc lipophile (hydrophobe).



OBJECTIF - 4

Q13. • On réalise d'abord une double extraction au dichlorométhane pour séparer PhCOO^- et PhCH_2OH dans deux phases différentes.

- On recueille la phase organique qui contient PhCH_2OH dans un erlenmeyer.
- On effectue un pré-séchage de la solution par une solution de NaCl concentrée (appelée saumure).
- On sèche sur sulfate de magnésium anhydre.
- On transfère la solution dans un ballon pirouette et on passe le mélange à l'évaporateur rotatif.

1. On recueille la phase aqueuse qui contient PhCO_2^- dans un autre erlenmeyer.

• On ajoute de l'eau chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit inférieur de 2 ($\text{pH} < -2$).

• Un solide se forme c'est PhCOOH

• On filtre la solution sur Buchner.

Sous forme

Q14. L'acide benzoïque est solide, il est caractérisé par sa température de fusion que l'on peut mesurer sur un banc de Köhler.

sous forme

Le phénylméthanol est liquide, il est caractérisé par son indice de réfraction que l'on peut mesurer avec un réfractomètre.

Q15. /

Q16. L'acide benzoïque est sous forme solide, pour le purifier on aurait pu effectuer une recristallisation.

Pour cela on choisit un solvant dans lequel le composé est presque insoluble à froid et soluble à chaud. Dans une quantité minimale de ce solvant, on chauffe jusqu'à dissolution du composé. On arrête ensuite le chauffage. Quand le solvant va refroidir le solide va recristalliser sur lui-même avec moins d'impuretés.

Les impuretés en petites quantités restent solubles à froid.

La recristallisation a lieu avec un montage à reflux & TFL.