

TP₁ PARTAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE ENTRE DEUX SOLVANTS
REACTION DE CANNIZZARO

Avant la séance,

- Lire les fiches « Incertitudes de type A », « Filtration sous vide et essorage », « Utilisation de l'évaporateur rotatif », « Mesure d'une température de fusion », « Mesure d'un indice de réfraction » et **s'approprier ces techniques**.
- Lire **et comprendre** l'énoncé.
- Rédiger **au propre** les réponses aux questions **Q1., Q2., Q5., Q8., Q9., Q10., Q11., Q12..**
Vous devez être prêts à mettre en œuvre le mode opératoire de la question Q2. dès votre arrivée.

DONNEES

1. Sécurité

Acide benzoïque <i>PhCO₂H</i>		H315 Provoque une irritation cutanée. H318 Provoque de graves lésions des yeux. H372 Risque avéré d'effets graves pour les organes (Poumons) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée en cas d'inhalation.
Phénylméthanol <i>PhCH₂OH</i>		H302 + H332 Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation. H319 Provoque une sévère irritation des yeux.
Hydroxyde de sodium <i>NaOH</i>		H290 Peut être corrosif pour les métaux. H314 + H318 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
Dichlorométhane <i>CH₂Cl₂</i>		H315 Provoque une irritation cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H336 Peut provoquer somnolence ou vertiges. H351 Susceptible de provoquer le cancer.

2. Caractéristiques des produits utilisés sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à 25°C (sauf mention contraire).

Produits	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	d	T_{fus} ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{éb}}$ ($^\circ\text{C}$)	μ (D)	ϵ_r	Solubilité
Benzaldéhyde <i>PhCHO</i>	106	1,05	-26	179			Eau : 0,3 g/100 mL à 20°C <i>CH₂Cl₂</i> : comparable
Acide benzoïque <i>PhCO₂H</i>	122	1,266	121,7				Eau : 3,44 g/L à 25°C 68 g/L à 95°C <i>CH₂Cl₂</i> : 18,8 g/100 mL à 25°C
Phénylméthanol <i>PhCH₂OH</i>	108	1,045	-15,3	205			Eau : 3,5 g/100 L à 20°C <i>CH₂Cl₂</i> : très soluble
Dichlorométhane <i>CH₂Cl₂</i>		1,325		40	1,14	9,1	
eau		1	0	100	1,86	78,5	

Couple acide benzoïque/ion benzoate *PhCO₂H/PhCO₂[⊖]* :
Indice de réfraction du phénylméthanol *PhCH₂OH* :

$pK_A = 4,2$
 $n_D^{20} = 1,5396$

PARTIE A – PARTAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE ENTRE DEUX SOLVANTS

RAPPELS SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

① Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide consiste à transférer un composé d'intérêt C d'un solvant S_1 vers un second solvant S_2 . Elle est réalisée à partir de deux solvants non miscibles, de densités différentes.

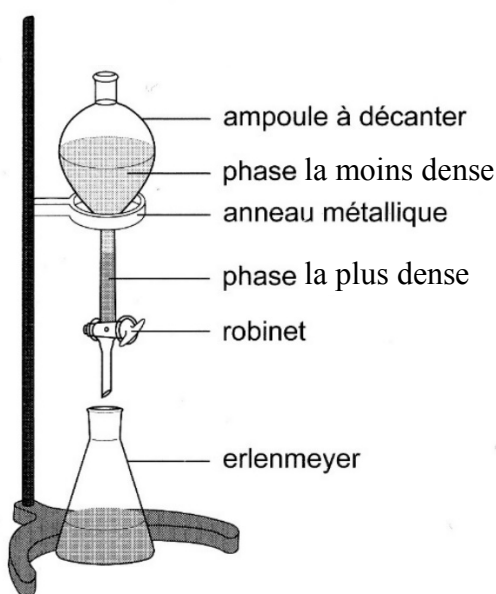
② Ampoule à décanter – Nature des deux phases liquides

L'extraction est réalisée dans une ampoule à décanter ; après ajout du solvant S_2 , le contenu de l'ampoule est agité, doucement au départ, puis avec vigueur pour augmenter la surface de contact entre les deux phases et l'extraction du composé C d'une phase à l'autre.

Au cours de cette opération, un dégazage régulier est réalisé pour éviter toute surpression dans l'ampoule.

La décantation aboutit à la séparation de 2 phases, usuellement :

- une phase aqueuse où le solvant est l'eau ;
- une phase organique où le solvant est un composé organique.



La phase la plus dense est la phase inférieure.

Solvant	Ethoxyéthane Et_2O	Cyclohexane C_6H_{12}	Ethanoate d'éthyle $MeCO_2Et$
Densité sous 1 bar à 25°C	0,71	0,78	0,92

Solvant	Eau H_2O	Dichlorométhane CH_2Cl_2	Chloroforme $CHCl_3$
Densité sous 1 bar à 25°C	1,00	1,34	1,48

③ Choix du solvant d'extraction $\mathcal{S}_2$

- Le solvant d'extraction $\mathcal{S}_2$ doit être **non miscible** avec le solvant de départ $\mathcal{S}_1$.
- **Le composé à extraire doit idéalement être plus soluble dans le solvant d'extraction $\mathcal{S}_2$ que dans le solvant de départ $\mathcal{S}_1$.**
- Le solvant d'extraction $\mathcal{S}_2$ doit être **volatil** (faible température d'ébullition).

④ Constante de partage

La distribution du composé $\mathcal{C}$ entre les solvants $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ est déterminée par la constante d'équilibre K° appelée **constante de partage**.

$$\mathcal{C}(\mathcal{S}_1) \rightleftharpoons \mathcal{C}(\mathcal{S}_2) \qquad K^\circ = \frac{a_{\mathcal{C},\mathcal{S}_2,\text{éq}}}{a_{\mathcal{C},\mathcal{S}_1,\text{éq}}}$$

Comme toute constante d'équilibre, **la constante de partage K° ne dépend que de la température.**

On appelle **constante de partage apparente** la constante
$$K = \frac{[\mathcal{C}]_{\mathcal{S}_2,\text{éq}}}{[\mathcal{C}]_{\mathcal{S}_1,\text{éq}}}$$

Dans le cas de **solutions idéales**,
$$K = K^\circ$$

⑤ Extraction *versus* lavage

Généralement, **les phases organiques réunies sont lavées par une solution aqueuse afin d'éliminer certaines impuretés (traces d'acides, de sels, ...). Le produit d'intérêt $\mathcal{C}$ reste alors dans la phase organique** : contrairement à l'extraction, il ne change pas de phase durant le lavage.

Dans le cas d'impuretés acides ou basiques, le *pH* de la solution aqueuse utilisée pour le lavage doit être judicieusement choisie de sorte à ioniser les impuretés et les faire passer plus facilement en phase aqueuse.

⑥ Mise en œuvre

- ❶ A l'aide d'un **entonnoir**, introduire, dans l'**ampoule à décanter**, la solution aqueuse à extraire et le solvant organique d'extraction. L'ampoule à décanter ne doit pas être remplie au-delà des 2/3 de son volume.
- ❷ Après avoir bouché l'ampoule, **agiter l'ampoule doucement, puis vigoureusement, robinet vers le haut. Ouvrir régulièrement le robinet** afin de laisser s'échapper les vapeurs de solvant et d'éviter des surpressions dans l'ampoule ; attention à ne jamais diriger l'ampoule vers les voisins !!!



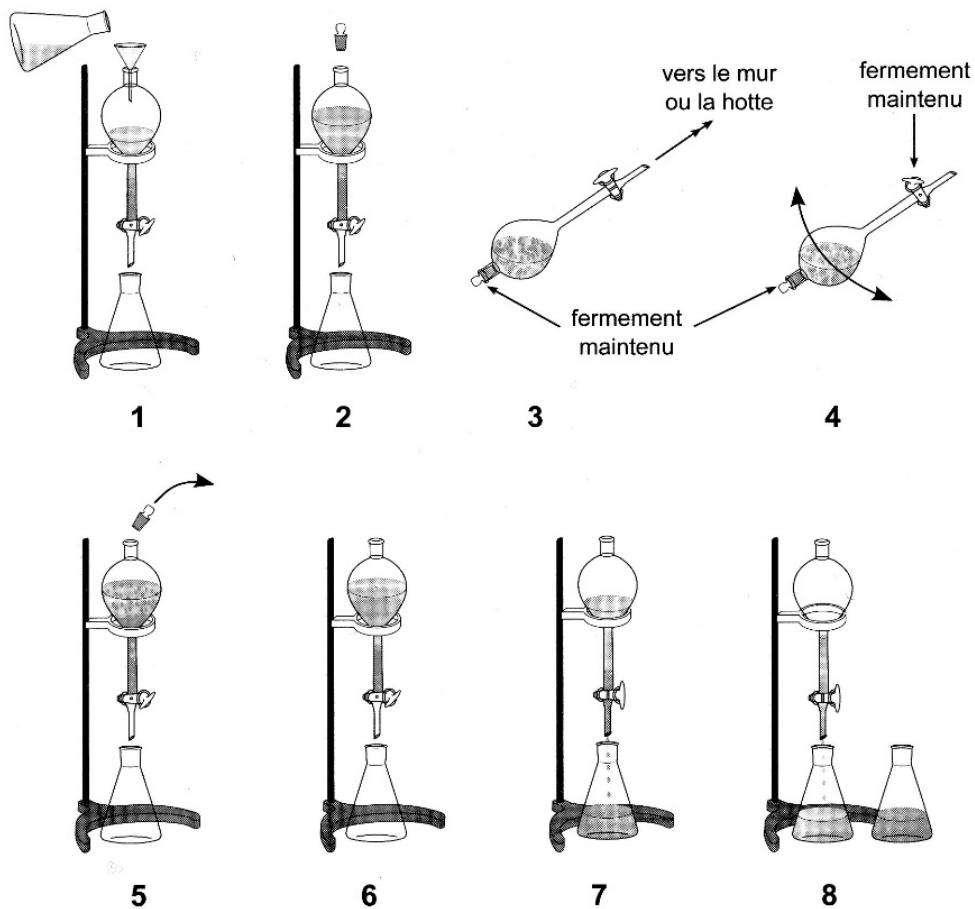
L'agitation entraîne un léger échauffement des deux solvants qui se traduit par une vaporisation partielle du solvant et donc par une surpression à l'intérieur de l'ampoule à décanter : il est donc nécessaire de dégazer régulièrement en ouvrant le robinet.

- ❸ Les opérations agitation-dégazage sont répétées jusqu'à ce que **plus aucune surpression** ne se manifeste lors de l'ouverture du robinet.
- ❹ Replacer l'ampoule à décanter sur son support, et **laisser décanter (en ayant enlevé le bouchon)**, jusqu'à ce que la **séparation de phase** soit assez **nette**.

- 5 Récupérer dans un erlenmeyer sec la phase organique, dans un second erlenmeyer la phase aqueuse.

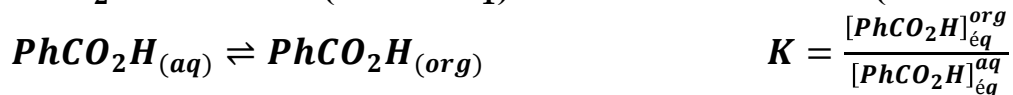
Remarques :

- Il est prudent de **toujours placer un erlenmeyer sous l'ampoule** entre les opérations de récupération des différentes phases, au cas où le robinet se mettrait à fuir (ou que l'on aurait oublié de le fermer !).
- Pour distinguer la phase organique de la phase aqueuse, on peut verser **quelques gouttes d'eau distillée à l'aide d'une pissette sur la paroi interne de l'ampoule** et visualiser quelle phase augmente de volume.
- Pour distinguer la phase organique de la phase aqueuse, on prend soin de **différencier le volume du solvant d'extraction, du volume de la phase à extraire** (rapport 1/5 en volume jusqu'à 1/2 pour éviter toute confusion).



- Q1. Que préconisez-vous pour éliminer de la phase organique un acide grâce à un lavage ?
Que préconisez-vous pour éliminer de la phase organique un oxydant grâce à un lavage ?

OBJECTIF 1 – Déterminer la valeur de la constante de partage apparente de l'acide benzoïque $PhCO_2H$ dans l'eau (solvant S_1) et le dichlorométhane (solvant S_2).



Manipulation ①

- ✎ Extraire à l'aide d'un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane un volume $V_{aq} = 100,0 \text{ mL}$ de la solution d'acide benzoïque a_b à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Remarques :

- Lors de la décantation, une émulsion peut se former ; dans ce cas, agiter le système avec une tige de verre au niveau de l'interface.
- A la fin de la décantation, repérer et traiter les gouttes résiduelles de l'une des phases restées dans l'autre phase sous l'effet des forces capillaires.

Q2. Concevoir un mode opératoire détaillé permettant de déterminer expérimentalement :

- ① la quantité d'acide benzoïque en phase aqueuse $n_{ab, \text{eq}}^{aq}$ à l'issue de l'extraction ;
- ② la quantité d'acide benzoïque en phase organique $n_{ab, \text{eq}}^{org}$ à l'issue de l'extraction ;
- ③ le rendement de l'extraction $\rho_{\text{①}} = \frac{n_{ab, \text{eq}}^{org}}{n_{ab, i}^{aq}}$;
- ④ la constante de partage apparente $K_{\text{①}}$.

- Les volumes des solutions, les concentrations à employer, le choix de l'indicateur de fin de réaction, la verrerie utilisée doivent être justifiés.
- Les expressions littérales des grandeurs auxquelles on souhaite accéder expérimentalement doivent être établies.

Produits à disposition :

Soude $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 Soude $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Acide chlorhydrique $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 Acide chlorhydrique $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 Indicateurs de fin de réaction :
 Hélianthe, BBT et phénolphtaléine

Matériel à disposition :

Agitateur magnétique + Barreau aimanté
 Lot de pipettes jaugées : 10 mL, 20 mL ou 50 mL, 100 mL
 Lot d'éprouvettes graduées : 25 mL ou 100 mL
 Erlenmeyers de 250 mL + Bêchers de 100 mL
 Burette de 25 mL
 Balance de précision

Indicateur	Zone de virage	pK_A	Teinte acide → Teinte basique
Hélianthe	3,1 à 4,4	3,7	Rouge → Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 à 7,6	7,1	Jaune → Bleu
Phénolphtaléine	8,2 à 10,0	9,6	Incolore → Fushia

- ✎ Après validation de votre mode opératoire, le mettre en œuvre.

Q3. Donner la valeur du volume équivalent $V_{eq, \text{①}}$ obtenu. En déduire les valeurs du rendement de l'extraction $\rho_{\text{①}}$ et de la constante de partage apparente $K_{\text{①}}$.

- ✎ Noter la valeur de la constante de partage apparente $K_{\text{①}}$ au tableau.

Q4. A l'aide des résultats de vos camarades, faire un calcul d'incertitudes de type A pour estimer l'incertitude-type $u(K_{\text{①}})$ sur la constante de partage apparente.

OBJECTIF 2 – Prouver que l'on augmente le rendement d'extraction en fractionnant le volume de solvant extractant et en réalisant plusieurs extractions consécutives.

Manipulation 2

✎ Extraire à deux reprises à l'aide d'un volume $\frac{V_S}{2} = 10,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane un volume $V_{aq} = 100,0 \text{ mL}$ de la solution d'acide benzoïque ab à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Q5. S'attend-on : - à ce que le rendement d'extraction ρ soit modifié ?
- à ce que la constante de partage K° soit modifiée ?
(On supposera qu'il en est de même pour la constante de partage apparente K .)

• **Approche expérimentale**

✎ Mettre à nouveau en œuvre le protocole de titrage de la partie précédente.

- Q6. Donner la valeur du volume équivalent $V_{eq, \bullet}$. En déduire la valeur du rendement d'extraction $\rho_{\bullet}$. Commenter le résultat obtenu.

• **Approche théorique**

- Q7. A l'aide de la valeur de la constante de partage apparente $K_{\bullet}$ déterminée à la question Q4., calculer :
- la quantité d'acide benzoïque en phase organique après une extraction par $20,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane.
- la quantité d'acide benzoïque en phase organique après deux extractions par $10,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane.

Remarque : établir des expressions littérales avant de faire les applications numériques.
Confronter les résultats des deux calculs.

OBJECTIF 3 – Comprendre le principe d'un relargage.

Un sel (très souvent du chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ ou d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$) peut être ajouté à la phase aqueuse, ce qui modifie l'équilibre de partage. Cette étape, appelée **RELARGAGE**, permet de **structurer la phase aqueuse** et de **diminuer ainsi la solubilité du produit d'intérêt dans celle-ci.**

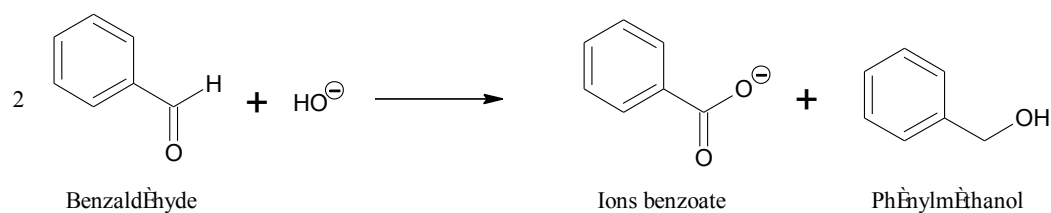
- Q8. Si l'on avait extrait à l'aide d'un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane un volume $V_{aq} = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant de l'acide benzoïque ab à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et du chlorure de sodium à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, aurait-on obtenu :

- un rendement d'extraction $\rho_{\bullet}$ inférieur, supérieur ou égal au rendement d'extraction $\rho_{\bullet}$?
- une constante de partage apparente $K_{\bullet}$ inférieure, supérieure ou égale à la constante de partage apparente $K_{\bullet}$?
- un volume équivalent $V_{eq, \bullet}$ inférieur, supérieur ou égal au volume équivalent $V_{eq, \bullet}$?

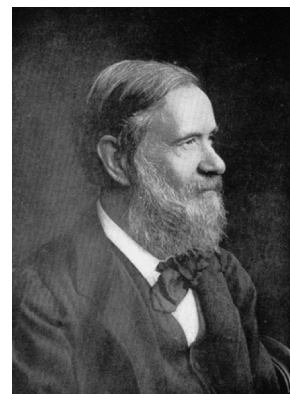
Remarque : on ne réalisera pas la manipulation.

PARTIE B – REACTION DE CANNIZZARO

La réaction de CANNIZZARO est la réaction de dismutation des aldéhydes non énoles. Cette transformation est réalisée en milieu basique, en présence de soude ou de potasse.



Dans la suite, le mélange des produits de la réaction de CANNIZZARO sera simulé par une solution aqueuse équimolaire à $3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions benzoate $\text{PhCO}_2^{\ominus}$ et de phénylméthanol PhCH_2OH en présence d'un excès de soude. L'attention sera exclusivement portée sur le traitement de 150 mL du mélange.



Questions préliminaires

- Q9. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction de CANNIZZARO.
- Q10. En calculant les nombres d'oxydation des atomes de carbone fonctionnels dans l'aldéhyde, l'ion benzoate et le phénylméthanol, montrer qu'il s'agit d'une réaction de dismutation.
- Q11. Donner le diagramme de prédominance pour le couple acide benzoïque PhCO_2H /ion benzoate $\text{PhCO}_2^{\ominus}$.
- Q12. A partir de leurs structures et des valeurs de solubilité figurant dans les données, discuter du caractère hydrophile ou hydrophobe des ions benzoate $\text{PhCO}_2^{\ominus}$, de l'acide benzoïque PhCO_2H et du phénylméthanol PhCH_2OH .

OBJECTIF 4

EST D'ELABORER ET DE METTRE EN ŒUVRE UN PROTOCOLE DE SEPARATION, D'ISOLATION ET DE CARACTERISATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE ET DU PHENYLMETHANOL.

Produits à disposition

150 mL du mélange à traiter
60 mL de dichlorométhane
Acide chlorhydrique à 36 % en masse
Glace
Sulfate de magnésium anhydre

Matériel à disposition

Ampoule à décanter de 250 mL + bouchon
Eprouvette graduée de 50 mL
2 Erlenmeyers de 250 mL
Cristalliseur
papier pH
Entonnoir Büchner, fiole à vide, papier filtre
4 Bêchers 200 mL
Banc Köfler
Evaporateur rotatif + ballon pyriforme
Réfractomètre
Balance + coupelles de pesée + valet

A. SEPARATION DES DEUX PRODUITS

- Q13.** En exploitant les propriétés acido-basiques du couple acide benzoïque/ion benzoate, **concevoir un mode opératoire détaillé** permettant de séparer les deux produits de la réaction de CANNIZZARO :
- L'acide benzoïque $PhCO_2H$ sera obtenu à l'état solide.
 - Le phénylméthanol $PhCH_2OH$ sera en solution dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 .

 Une fois le mode opératoire validé, le mettre en œuvre.

B. CARACTERISATION ET PURIFICATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE

- Q14.** Compte tenu du matériel disponible et des données, proposer une caractérisation possible de l'acide benzoïque $PhCO_2H$.

 Réaliser la mesure correspondante et discuter du résultat obtenu.

 Après avoir séché l'acide benzoïque à l'étuve, déterminer sa masse (pesée à masse constante).

- Q15.** En déduire le rendement en acide benzoïque brut.

- Q16.** Citer une technique qui aurait permis de purifier l'acide benzoïque solide.
Remarque : pour des raisons de temps, l'acide benzoïque ne sera pas purifié.

C. ISOLATION, CARACTERISATION ET PURIFICATION DU PHENYLMETHANOL

Pour isoler le phénylméthanol, on réalise les étapes ci-dessous :

Etape ① : sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$.

Etape ② : Filtrer par gravité puis évaporer le dichlorométhane.

Etape ③ : Peser le liquide obtenu.

 Après avoir réfléchi aux questions **Q17.** à **Q20.**, mettre en œuvre ces 4 étapes.

- Q17.** Dans quelle pièce de verrerie l'étape ① doit-elle être réalisée ? Quel autre sel inorganique anhydre aurait pu remplacer le sulfate de magnésium anhydre ? Quand peut-on estimer que la phase organique est sèche ?

- Q18.** Dans quelle pièce de verrerie recueille-t-on le filtrat lors de l'étape ②. A quoi doit-on songer avant de débiter la filtration ?

- Q19.** Quel appareil utiliser pour évaporer le dichlorométhane ? Pourquoi se placer à basse pression ?

- Q20.** Calculer le rendement en phénylméthanol brut.

- Q21.** Compte tenu du matériel disponible et des données, proposer une caractérisation possible du phénylméthanol.

 Réaliser la mesure correspondante et discuter du résultat obtenu.

- Q22.** Proposer une technique qui aurait permis de purifier le phénylméthanol liquide.
Remarque : pour des raisons de temps, le phénylméthanol ne sera pas purifié.

D. CONCLUSION

- Q23.** Résumer sous la forme d'un organigramme le protocole de séparation, d'analyse et de purification des deux produits de la réaction de CANNIZZARO.