

TP_x¹ PARTAGE DE L'ACIDE BENZOÏQUE ENTRE DEUX SOLVANTS
REACTION DE CANNIZZARO

Q1. Pour éliminer de la phase organique un acide, on peut la laver avec une **solution aqueuse contenant une base suffisamment forte pour donner une réaction A/B quantitative**.

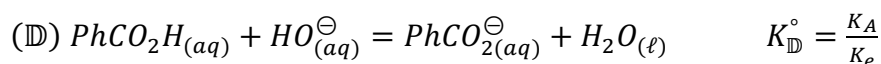
Pour éliminer de la phase organique un oxydant, on peut la laver avec une **solution aqueuse contenant un réducteur suffisamment fort pour donner une réaction d'oxydoréduction quantitative**.

Il faut vérifier que les espèces formées sont bien solubles dans l'eau.

Q2. 1^{ère} étape – réflexion sur le mode opératoire :

- Equation de la réaction de titrage**

Pour que le milieu réactionnel soit homogène, on cherche à **titrer la quantité d'acide benzoïque $n_{ab,eq}^{aq}$ en phase aqueuse après extraction** selon l'équation de réaction :



A 25°C, la réaction est quantitative : $K_{\mathbb{D}}^{\circ} = 6,3 \cdot 10^9 \gg 1$

- Relation à l'équivalence**

En titrant l'intégralité de la phase aqueuse, on a alors :

$$n_{ab,eq}^{aq} = n_{\text{HO}^{\ominus}}^{aj.eq.} \quad n_{ab,eq}^{aq} = [\alpha b]_{eq}^{aq} V_S = C_{NaOH} V_{eq}$$

- Choix de la concentration de la soude**

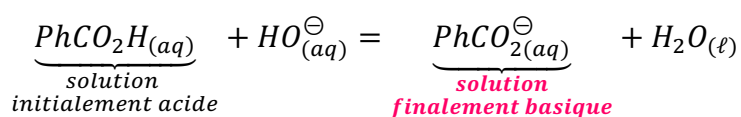
La quantité totale d'acide benzoïque est égale à : $n_{ab}^{tot} = C_{ab} V_{aq} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Pour que le **volume équivalent** soit **compris entre $V_{min} = 0 \text{ mL}$ et $V_{max} = 25,0 \text{ mL}$** , la concentration de soude ne doit donc pas excéder $\frac{n_{ab}^{tot}}{V_{max}} = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Compte tenu des deux solutions d'hydroxyde de sodium disponibles, pour que le **volume équivalent soit le plus proche possible de $V_{max} = 25,0 \text{ mL}$** , on choisit la solution de **concentration $C_{NaOH} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$** .

- Choix de l'indicateur de fin de réaction :**

On titre un acide faible par une base forte :



Le pH à l'équivalence sera donc basique.

Parmi les trois indicateurs de fin de réaction, on choisit donc la **phénolphtaléine**.

- **Détermination de la quantité d'acide benzoïque en phase organique :**

Par conservation de la matière,

$$n_{ab}^{tot} = n_{ab,eq}^{aq} + n_{ab,eq}^{org}$$

Soit

$$n_{ab,eq}^{org} = n_{ab}^{tot} - n_{ab,eq}^{aq}$$

i.e.

$$n_{ab,eq}^{org} = n_{ab}^{tot} - C_{NaOH} V_{eq}$$

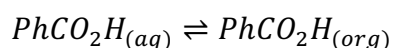
$$\text{et } n_{ab}^{tot} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

- **Détermination du rendement ρ de l'extraction :**

$$\rho = \frac{n_{ab,eq}^{org}}{n_{ab}^{tot}}$$

$$\rho = \frac{n_{ab}^{tot} - C_{NaOH} V_{eq}}{n_{ab}^{tot}}$$

- **Calcul de la constante de partage apparente $K_{\bullet}$:**



$$K^{\circ}(T) = \frac{a_{ab,eq}^{org}}{a_{ab,eq}^{aq}}$$

La constante d'équilibre $K^{\circ}(T)$ ne dépend que de la température T .

On suppose les **deux solutions d'acide benzoïque idéales** :

$$K^{\circ}(T) = K_{\bullet} = \frac{[ab]_{eq}^{org}}{[ab]_{eq}^{aq}}$$

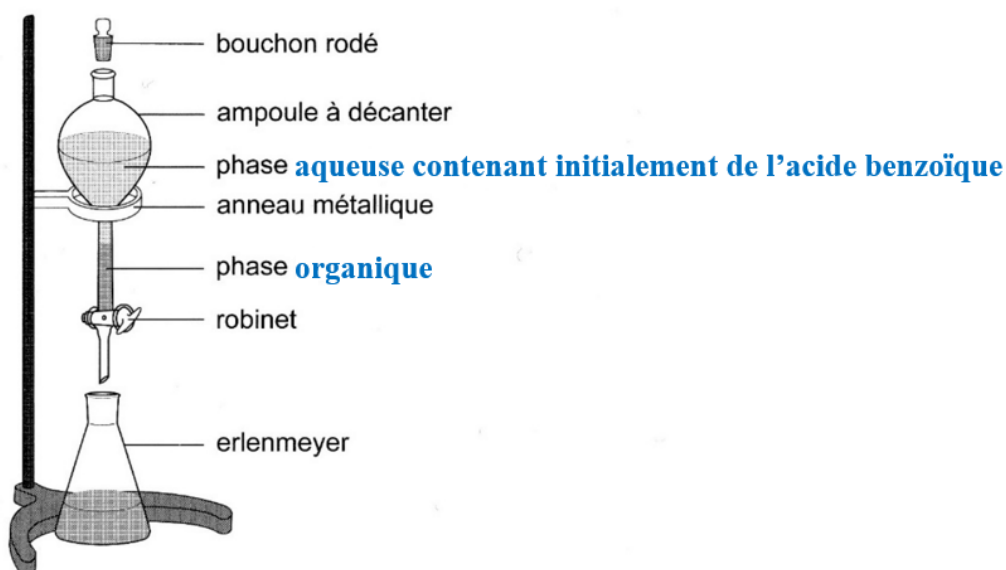
$$K_{\bullet} = \frac{\frac{n_{ab,eq}^{org}}{V_S}}{\frac{n_{ab,eq}^{aq}}{V_{aq}}}$$

Soit

$$K_{\bullet} = \frac{V_{aq}}{V_S} \frac{n_{ab}^{tot} - C_{NaOH} V_{eq}}{C_{NaOH} V_{eq}}$$

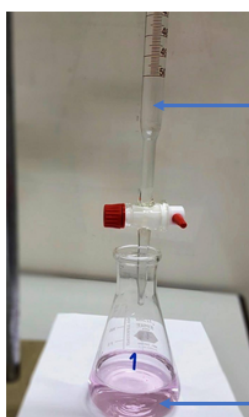
2^{ème} étape – Écriture du mode opératoire

- **2tape préliminaire : extraction de la phase aqueuse par la phase organique**



- La **phase organique**, plus dense que la phase aqueuse, est la **phase inférieure**.

- Les volumes V_s et V_{aq} sont prélevés à la **pipette jaugée** car il faut les connaître précisément pour déterminer $K_{\bullet}$.
- **Dosage de l'acide benzoïque en phase aqueuse après extraction**



Soude $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$

Dosage d'un **acide faible**
par une **base forte** :
 $\text{pH}_{\text{eq}} > 7$



Phase aqueuse **en totalité**
 $V_{aq} = 100,0 \text{ mL}$

Indicateur de fin de réaction : **Phénolphthaléine**

On repère l'équivalence lorsque la solution initialement incolore rosit.

Q3. Expérimentalement, $V_{\text{eq},\bullet} = 13,1 \text{ mL}$

soit

$$\begin{cases} K_{\bullet} = 7,72 \\ \rho_{\bullet} = 60,7 \% \end{cases}$$

Q4. Groupe 1 : Résultats expérimentaux des différents binômes pour la constante d'équilibre K° :

7,7 8,02 7,8 7,2 6,9 4,7 7,4 5,1 3,3 7,4 4,6

- Nombre de mesures : $N = 11$
- Valeur moyenne obtenue pour la constante d'équilibre K : $\bar{K} = 6,3745$
- Écart-type : $\sigma(K) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (K_i - \bar{K})^2}$ $\sigma(K) = 1,63$
- Incertitude-type sur la constante d'équilibre : $u(K) = \frac{\sigma(K)}{\sqrt{N}}$ $u(K) = 0,49$

$$K = 6,37 \pm 0,49$$

Groupe 2 : Résultats expérimentaux des différents binômes pour la constante d'équilibre K° :

8,3 8,9 7,6 8,5 6,2 7,8 9,7 7,9 7,8

- Nombre de mesures : $N = 9$
- Valeur moyenne obtenue pour la constante d'équilibre K : $\bar{K} = 8,07777$
- Ecart-type : $\sigma(K) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (K_i - \bar{K})^2}$ $\sigma(K) = 0,967$
- Incertitude-type sur la constante d'équilibre : $u(K) = \frac{\sigma(K)}{\sqrt{N}}$ $u(K) = 0,32$

$$K = 8,08 \pm 0,32$$

Q5. En fractionnant le volume de solvant extractant et en réalisant plusieurs extractions, on s'attend à ce que le **rendement ρ de l'extraction** soit **meilleur**, sans que cela n'affecte la constante de partage **K° qui ne dépend que de la température.**

Q6. Expérimentalement :

$$V_{\text{eq},\text{e}} = 10,1 \text{ mL}$$

Soit

$$\rho_{\text{e}} = 69,7 \%$$

Q7. Quantité d'acide benzoïque en phase organique après une extraction par un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane :

$$K = \frac{\frac{n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}}{V_S}}{\frac{n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}}{V_{\text{aq}}}} (*)$$

$$K = \frac{V_{\text{aq}}}{V_S} \frac{n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}}{n_{\text{ab}}^{\text{tot}} - n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}}$$

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}(\text{simple ext}) = \frac{\frac{V_S K}{V_{\text{aq}}}}{\frac{V_S K}{V_{\text{aq}}} + 1} n_{\text{ab}}^{\text{tot}} = n_{\text{ab}}^{\text{tot}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{aq}}}{V_S K}}$$

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}(\text{simple ext}) = 0,560 \text{ mmol}$$

De même, avec (*) on peut isoler $n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}$:

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}(\text{simple ext}) = n_{\text{ab}}^{\text{tot}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{KV_S}{V_{\text{aq}}}}$$

- Quantité d'acide benzoïque restant en phase aqueuse par la 1^{ère} extraction de volume $\frac{V_S}{2} = 10,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane :

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}(1^{\text{ère}} \text{ ext}) = \frac{1}{1 + \frac{KV_S}{2V_{\text{aq}}}} n_{\text{ab}}^{\text{tot}}$$

- Quantité d'acide benzoïque restant en phase aqueuse par la 2^{nde} extraction de volume $\frac{V_{\text{aq}}}{2} = 10,0 \text{ mL}$ de dichlorométhane :

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}(2^{\text{ème}} \text{ ext}) = \frac{1}{1 + \frac{KV_S}{2V_{\text{aq}}}} n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}(1^{\text{ère}} \text{ extraction}) = \left(\frac{1}{1 + \frac{KV_S}{2V_{\text{aq}}}} \right)^2 n_{\text{ab}}^{\text{tot}}$$

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}(2^{\text{nde}} \text{ ext}) = \left(n_{\text{ab}}^{\text{tot}} - n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{aq}}(2^{\text{ème}} \text{ ext}) \right)$$

$$n_{\text{ab},\text{eq}}^{\text{org}}(2^{\text{nde}} \text{ ext}) = 0,627 \text{ mmol}$$

- **Observation :** $n_{ab,eq}^{org}(double\ ext) > n_{ab,eq}^{org}(simple\ ext)$

Généralisation : On augmente le rendement d'extraction en fractionnant le volume de solvant extractant et en réalisant plusieurs extractions.

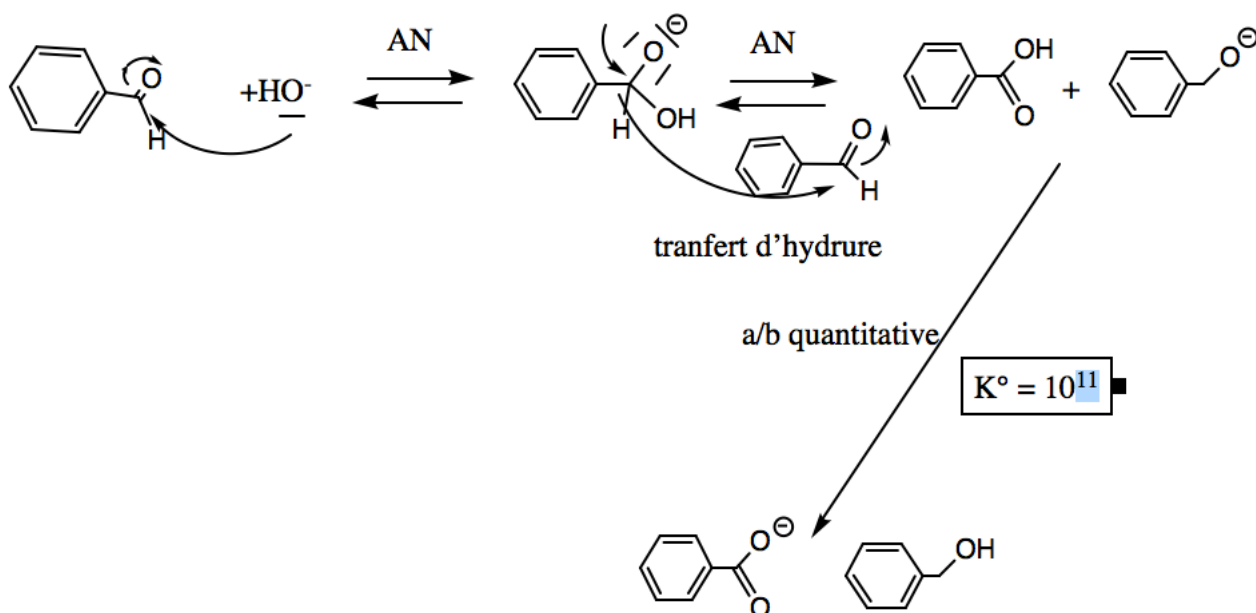
Remarques :

- On limite néanmoins le nombre d'extractions pour des raisons de temps. Industriellement, pour obtenir un rendement d'extraction donné, il y a un compromis à trouver entre le volume de solvant extractant à utiliser et le nombre de réacteurs à mobiliser pour réaliser ces extractions.
- **Le fait de réaliser plusieurs extractions successives ne modifie pas la constante K de partage de l'acide benzoïque.**

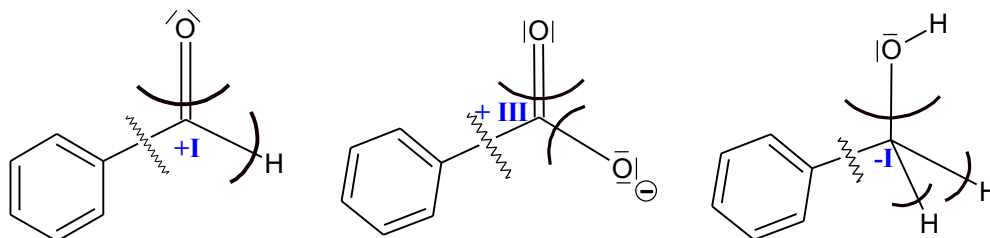
- Q8.** Puisque le relargage permet d'extraire davantage d'acide benzoïque dans le dichlorométhane,
- le **rendement d'extraction $\rho_{\bullet}$** (avec relargage) aurait été **plus grand** que le rendement d'extraction $\rho_{\bullet}$ (sans relargage).
 - la **constante de partage apparente $K_{\bullet}$** (avec relargage) aurait été **plus grande** que constante de partage apparente $K_{\bullet}$ (sans relargage).

Puisqu'il subsiste moins d'acide benzoïque en phase aqueuse du fait du relargage, le **volume équivalent $V_{eq,\bullet}$** (avec relargage) aurait été **plus petit** que le volume équivalent $V_{eq,\bullet}$ (sans relargage).

- Q9. Mécanisme de la réaction de CANNIZZARO :**



- Q10.** C $1s^2 2s^2 2p^2$ **$4 e^-$ de valence**



Nombre d'électrons de valence du carbone	3	1	5
Nombre d'oxydation du carbone fonctionnel	+I	+III	-I

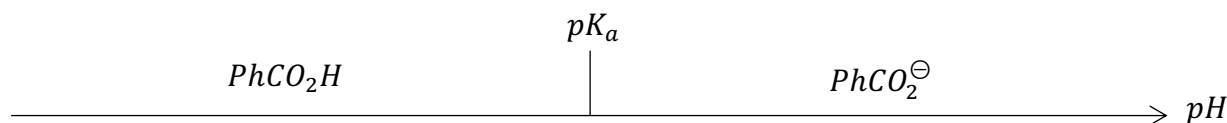
Dans l'aldéhyde, l'atome de carbone fonctionnel est au nombre d'oxydation +I.

Il est au nombre d'oxydation +III dans l'ion benzoate et au nombre d'oxydation -I dans l'alcool benzylique.

Cette réaction est donc une réaction d'oxydoréduction, plus précisément une **réaction de dismutation**.

Remarque : La réaction inverse d'une dismutation est une rétrodismutation, ou médiamutation, ou amphotérisation rédox.

Q11. Diagramme de prédominance du couple $PhCO_2H/PhCO_2^\ominus$:



Q12. Du fait de sa charge, l'ion benzoate $PhCO_2^\ominus$ est très soluble en phase aqueuse : il est hydrophile.

Le phénylméthanol $PhCH_2OH$, bien que protique, est au contraire peu polaire du fait du groupe benzylique $PhCH_2$ – et est essentiellement soluble en phase organique : il est hydrophobe.

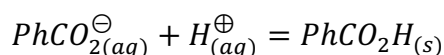
Q13. Mode opératoire destiné à séparer les deux produits de la réaction de CANNIZZARO :

✎ Traiter 150 mL de la solution aqueuse fournie par le laboratoire par deux fois 30 mL de dichlorométhane. Réunir les phases organiques et conserver la phase aqueuse.

📖 Le phénylméthanol $PhCH_2OH$ est alors dissous dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 tandis que l'ion benzoate $PhCO_2^\ominus$ est dissous en phase aqueuse.

✎ Acidifier la phase aqueuse avec l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à obtenir un pH inférieur à $pK_a - 2$. Contrôler la valeur du pH à l'aide de papier pH.

📖 L'acide benzoïque précipite alors selon la réaction d'équation :



Le pH étant inférieur à $pK_a - 2$ et l'acide benzoïque étant peu soluble en phase aqueuse, les ions benzoate ont été presque totalement convertis en acide benzoïque solide.

✋ **Essorer l'acide benzoïque sur büchner et laver le solide à l'eau glacée.**

Le lavage à l'eau glacée permet d'**éliminer les impuretés solubles dans l'eau tout en limitant la dissolution de l'acide benzoïque.**

Q14. L'acide benzoïque étant obtenu à l'état **solide**, on peut le caractériser par la **mesure de sa température de fusion à l'aide d'un banc KÖFLER.**

Température de fusion : $T_f = 122^\circ C \pm 2^\circ C$ (valeur tabulée : $121,7^\circ C$)

Le solide obtenu est vraisemblablement de l'acide benzoïque, pratiquement pur.

Q15. Masse obtenue : $m_{PhCO_2H}^f = 5,03 \text{ g}$

Quantité initiale de benzaldéhyde : $n_{PhCHO}^i = C_{PhCHO}^i V = 9,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Masse maximale : $m_{PhCO_2H}^{max} = \frac{n_{PhCHO}^i}{2} M_{PhCO_2H} = 5,49 \text{ g}$

(en tenant compte des nombres stœchiométriques)

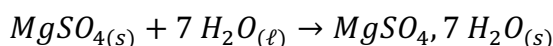
Rendement en acide benzoïque : $r_{PhCO_2H} = \frac{m_{PhCO_2H}^f}{m_{PhCO_2H}^{max}} = 0,92$

Q16. L'**acide benzoïque solide $PhCO_2H_{(s)}$** aurait pu être purifié par **recristallisation dans l'eau** puisqu'il y est très soluble à $95^\circ C$ et peu soluble à $25^\circ C$.

Q17. Le séchage sur sulfate de magnésium anhydre doit se faire dans un **erlenmeyer**.

Le sulfate de magnésium anhydre $MgSO_{4(s)}$ aurait pu être remplacé par du **sulfate de sodium anhydre $Na_2SO_{4(s)}$** .

En présence d'eau, le sulfate de magnésium s'hydrate, forme des agglomérats et se colle aux parois du récipient :



La phase organique est donc sèche **lorsqu'il reste du sulfate de magnésium pulvérulent** (sous forme de poudre et en suspension) lorsqu'on agite l'erlenmeyer.

Q18. Le filtrat doit être recueilli dans un **ballon pyriforme** lors de l'étape 2.

Le ballon pyriforme doit être pesé vide et sec afin de pouvoir déterminer le rendement de la synthèse en phénylméthanol $PhCH_2OH$.

Q19. Le dichlorométhane est éliminé à l'aide d'un **évaporateur rotatif**. **Abaisser la pression diminue les températures d'ébullition, ce qui limite les risques de dégradation thermique** lors de l'élimination du solvant.

Q20. Masse obtenue : $m_{PhCH_2OH}^f = 3,72 \text{ g}$

Masse maximale : $m_{PhCH_2OH}^{max} = \frac{n_{PhCHO}^i}{2} M_{PhCH_2OH} = 4,86 \text{ g}$

(en tenant compte des nombres stœchiométriques)

Rendement en phénylméthanol : $r_{PhCH_2OH} = \frac{m_{PhCH_2OH}^f}{m_{PhCH_2OH}^{max}} = 0,77$

Q21. Le **phénylméthanol liquide $PhCH_2OH_{(l)}$** peut être caractérisé par la mesure de son **indice de réfraction**.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,542$ (valeur tabulée : 1,5396)

Le phénylméthanol obtenu n'est pas pur.

Q22. Le **phénylméthanol liquide** aurait pu être purifié par **distillation fractionnée**. Sa température d'ébullition étant élevée, une **distillation sous pression réduite** aurait été judicieuse.

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

Q23. **Organigramme résumant la séparation, la purification et l'analyse des deux produits de la réaction de CANNIZZARO :**

