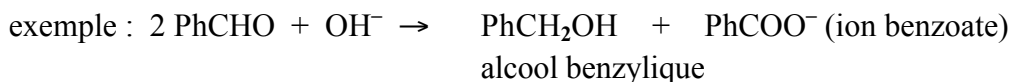


DÉRIVÉS CARBONYLÉS : ALDÉHYDE ET CÉTONE

But : Étude de la réaction de Canizzaro

Les aldéhydes interviennent dans les deux couples rédox $\text{RCOOH} / \text{RCHO}$ et $\text{RCHO} / \text{RCH}_2\text{OH}$. Les aldéhydes étant plus réducteurs que les alcools, ils peuvent se dismuter. En pratique, on observe cette dismutation en milieu fortement basique pour les aldéhydes non énolisables.



I. Produits à disposition et données physico-chimiques.

1) Produits chimiques

Acétate d'éthyle, Cyclohexane, Éther, Benzaldéhyde

Hydroxyde de potassium en pastilles, Acide chlorhydrique concentré

2) Quelques données physico-chimiques et sécurité

Réactifs	Pictogrammes	Données physico-chimiques
Acétate d'éthyle (éthanoate d'éthyle)		$T_{\text{éb}}$: 77°C sous 1 bar
Cyclohexane		$T_{\text{éb}}$: 80°C sous 1 bar Densité à 20°C : 0,78
Benzaldéhyde		M = 106,13 g.mol ⁻¹ ; Densité à 20°C : 1,04 soluble dans EtOH, Et ₂ O, acétone ; peu soluble dans l'eau (4% à 25°C)
Éther		$T_{\text{éb}}$: 34,6°C sous 1 bar ; Densité à 20°C : 0,71 Faiblement miscible avec l'eau
Alcool benzylique PhCH ₂ OH		M = 108,14 g.mol ⁻¹ T_{fus} : - 15°C ; $T_{\text{éb}}$ = 205°C sous 1 bar Soluble dans l'éther, l'éthanol et l'acétone Faible solubilité dans l'eau : 35 g.L ⁻¹ à 20°C
Acide benzoïque PhCOOH		M = 122,12 g.mol ⁻¹ T_{fus} : 122,4°C Soluble dans l'éthanol et l'acétone Solubilité dans l'eau : 2,9 g.L ⁻¹ à 20°C, 68 g.L ⁻¹ à 95°C
Benzoate de potassium		M = 160,21 g.mol ⁻¹ Soluble dans l'eau : 400 g.L ⁻¹ à 20°C
Hydroxyde de potassium		M = 56,11 g.mol ⁻¹
Acide chlorhydrique concentré à 35%		

II. Réaction de Canizzaro

1) Manipulation

Dans le ballon de 250 mL, dissoudre (en agitant) environ 10 g de potasse dans 20 mL d'eau. Après dissolution totale, ajouter 12 g de benzaldéhyde puis chauffer à reflux en agitant pendant environ 1 heure.

Pendant la réaction, répondre aux questions suivantes.

Question 1 : Remplir le tableau d'engagement des réactifs et des produits (après traitement)

Réactif ou produit	Volume	Masse pesée (ou théorique)	Quantité de matière (mol)
PhCHO			
KOH	—		
PhCH ₂ OH	—		
PhCOOH	—		

2) Traitement du milieu réactionnel et purifications

Question 2 : Proposer oralement une méthode détaillée permettant de suivre l'évolution de la réaction. Préciser les observations attendues lors de ce suivi de réaction. Justifier.

Question 3 : Identifier oralement l'éventuel dépôt blanc apparu.

Question 4 : Proposer oralement une méthode permettant d'isoler séparément l'alcool benzylique et l'acide benzoïque du milieu réactionnel. On obtient alors les deux produits séparés bruts contenant *a priori* des impuretés.

1^{er} appel du professeur avant d'effectuer les manipulations

Question 5 : Préciser les masses d'acide benzoïque et d'alcool benzylique bruts obtenus et calculer les rendements en produit brut.

3) Purifications et contrôles de pureté

Question 6 : Proposer oralement une méthode pour purifier l'acide benzoïque brut et l'alcool benzylique brut obtenus.

Question 7 : Proposer oralement deux méthodes précises pour caractériser et contrôler la pureté de l'acide benzoïque (brut et purifié) et de l'alcool benzylique.

2^{ème} appel du professeur avant d'effectuer les manipulations

Question 8 : Montrer au professeur l'acide benzoïque obtenu après purification (avec le montage). Préciser la masse d'acide benzoïque purifié obtenu et calculer le rendement après purification.

Question 9 : Conclusion de la synthèse : Donner les résultats obtenus lors des différents contrôles de pureté. Commenter les résultats en terme de rendement et de pureté des produits obtenus et proposer des améliorations éventuelles de la synthèse.

3^{ème} appel du professeur

III. Questions supplémentaires pour le compte-rendu

Question 10 : Quel produit de formule brute C₆H₁₀O aurait-on obtenu si on avait utilisé du propanal au lieu de benzaldéhyde ? Écrire le mécanisme correspondant.

Question 11 : Pourquoi l'acide benzoïque est-il peu soluble dans l'eau contrairement à sa base conjuguée ?

Question 12 : Quels sont les critères d'un bon solvant de recristallisation ? Que penser du signe de l'enthalpie standard de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau ? Justifier.

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL COMPLET

1. Mise en oeuvre de la réaction

- a) Dans le ballon de 250 mL, dissoudre (en agitant) environ 10 g de potasse dans 20 mL d'eau.
 - b) Après dissolution totale, ajouter 12 g soit environ 12 mL de benzaldéhyde puis chauffer à reflux pendant environ 1 heure. Ne pas oublier l'agitation (mélange biphasique) !
-

2. Suivi de réaction par CCM (si le temps le permet)

- a) Dans un tube à hémolyse, introduire 2 mL d'eau, 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et 2 mL d'acétate d'éthyle (AcOEt).
 - b) Prélever quelques gouttes du milieu réactionnel à l'aide d'une pipette Pasteur et les ajouter au tube à hémolyse. Agiter en aspirant et en expulsant plusieurs fois le mélange biphasique à l'aide de la pipette Pasteur.
 - c) Déposer quelques gouttes de la phase organique sur la plaque de silice pour CCM. Éluer avec un mélange AcOEt/Cyclohexane 30/70. Révéler aux UV.
-

3. Traitement du milieu réactionnel et séparation des produits

- a) Laisser refroidir le ballon. Si un dépôt blanc est apparu, ajouter de l'eau pour le dissoudre.
- b) Verser ensuite le contenu du ballon dans l'ampoule à décanter.
- c) Rincer le ballon avec un peu d'éther et transvaser dans l'ampoule.
- d) Si nécessaire, ajouter de l'éther dans l'ampoule à décanter pour que les volumes des deux phases soient quasi identiques.
- e) Boucher l'ampoule, agiter (attention à la surpression !), laisser décanter et recueillir les deux phases dans deux erlenmeyers.
- f) Effectuer une seconde extraction de la phase aqueuse à l'éther. Recueillir la phase aqueuse et réunir les phases éthérées.

4. Traitement de la phase aqueuse : Que contient-elle ?

- a) Préparer dans un bécher un mélange contenant environ 30 mL d'eau et 30 mL d'acide chlorhydrique concentré (attention à la façon de procéder !). Ajouter un peu de glace pilée.
- b) Verser doucement la phase aqueuse sur ce mélange en remuant avec une baguette de verre. Un précipité blanc d'acide benzoïque apparaît.
- c) Filtrer sur Büchner. Laver les cristaux avec de l'eau et bien les essorer.
- d) Recristalliser ces cristaux dans l'eau, filtrer, sécher et prendre le point de fusion.

5. Traitement de la phase organique : Que contient-elle ?

- a) Sécher la phase organique obtenue sur MgSO_4 .
- b) Filtrer et recueillir la phase dans un ballon rodé, propre et préalablement taré.
- c) Évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif.
- d) Peser la quantité d'alcool obtenue.