

TP7 – Chimie organique 1 ; analyse d'un protocole expérimental

La réaction de Cannizzarro est une réaction spécifique des composés carbonylés non énolisables . Cette réaction se produit en milieu basique ; elle est illustrée ici sur l'exemple du benzaldéhyde. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Première étape : Dans un erlenmeyer de 250 mL, on dissout un excès d'hydroxyde de potassium en pastilles dans 25 mL d'eau distillée sous agitation magnétique. On introduit ensuite 20 mL de benzaldéhyde. On maintient ensuite l'agitation pendant 24 heures à température ambiante.

► *L'erlenmeyer qui vous est remis contient le mélange réactionnel obtenu après ces vingt-quatre heures d'agitation.*

Questions préliminaires :

1. Donner la signification des différents pictogrammes de sécurité et en déduire les précautions expérimentales à prendre .
2. Exprimer et évaluer la masse minimale d'hydroxyde de potassium à introduire lors de la première étape
3. Cette réaction peut être décrite comme une dismutation , justifier .
4. Un autre protocole expérimental propose de chauffer à reflux le mélange réactionnel (KOH + eau+benzaldehyde) . Comment réalise-t-on un chauffage à reflux ? Quel est son intérêt ?

Deuxième étape : Séparation des phases aqueuse et organique.

Dans l'erlenmeyer précédent , ajouter, tout en maintenant l'agitation magnétique , le minimum d'eau pour que le mélange réactionnel devienne liquide. Transvaser ensuite le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter de 250 mL et rincer l'erlenmeyer avec 20 mL d'éther .

Introduire « l'éther de rinçage » dans l'ampoule à décanter ; *agiter*(*) et laisser décanter.

Recueillir la phase aqueuse dans un erlenmeyer de 250 mL($E_{aq,2}$) et la phase organique dans un erlenmeyer de 100mL.($E_{org,2}$)

Procéder à l'extraction de la phase aqueuse par l'éther ; la quantité d'éther disponible est de 10 mL .

On désigne respectivement par $S_{aq}(2)$ et $S_{org}(2)$ la phase aqueuse et la phase organique recueillies à l'issue de cette deuxième étape.

► Comment déterminer de façon théorique la position relative de la phase aqueuse par rapport à la phase organique ?

Proposer une expérience rapide permettant de déterminer la position relative de la phase organique.

► Est-il nécessaire d'agiter vigoureusement lorsque c'est mentionné (*) ?

► Comment réaliser et optimiser l'extraction de la phase aqueuse ? Quel est son intérêt ?

► Indiquer quels sont les composés présents en phase aqueuse $S_{aq}(2)$ et en phase organique $S_{org}(2)$

Troisième étape : Traitement de la phase aqueuse.

Envisager un protocole expérimental pour isoler à partir de la phase aqueuse recueillie l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$: composé solide (que l'on notera $P_{solide}(3)$) et pK_a ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$)= 4,2

Isoler l'acide benzoïque ($P_{solide}(3)$) . Bien le sécher avant de mesurer sa température de fusion (en présence de l'examineur)

Déterminer le rendement en acide benzoïque.

Quatrième étape : traitement de la phase organique.

Transvaser la totalité de la phase organique obtenue à l'issue de la deuxième étape et contenue dans l'erenmeyer E_{org,2} dans l'ampoule à décanter (préalablement rincée avec un peu d'eau et un peu d'éther) .

Ajouter 10 mL d'une solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium ; agiter ; laisser décanter.

Extraire la phase aqueuse avec 15 mL d'éther ; agiter et laisser décanter.

Réunir les phases organiques; on désigne par S_{org,4} la phase organique ainsi obtenue

Laver enfin cette solution S_{org,4} avec 10 ml une solution de carbonate de sodium (Na₂CO₃) à 10 % puis deux fois avec 10 mL d'eau. Vérifier que le pH de la phase aqueuse est neutre.

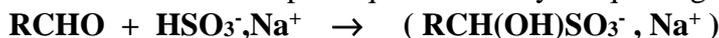
Recueillir la phase organique ainsi traitée dans un erlenmeyer de 100mL propre (E_{org,4}) et la sécher à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.

Cette dernière phase organique est désignée par S_{org(4)}.

Concentrer cette solution S_{org(4)}

Evaluer enfin la masse de produit obtenu , désigné par P_{org 4}

Données :l'hydrogéogénosulfite est un réactif spécifique des aldéhydes qui réagit selon :



- ▶ Expliquer l'intérêt du traitement par la solution d'hydrogénosulfite
- ▶ Expliquer l'intérêt des lavages avec la solution de carbonate et avec l'eau .
- ▶ Comment réaliser le séchage avec MgSO₄ ? Citer un autre exemple d'agent desséchant
- ▶ Que signifie concentrer et comment procéder ?
- ▶ Calculer le rendement en produit P_{org4}

Conclusion : présenter sous forme de schéma les différentes étapes réalisées ; préciser la composition des phases apres chaque étape .

Produit	formule	Caractéristiques	Sécurité	
Benzaldéhyde	C_6H_5CHO	M= 106,1 $gmol^{-1}$ d= 1,05 $T_{eb} = 179^{\circ}C$ $T_{fus} = - 26^{\circ}C$ Solubilité : eau		R: 22 S: 24 H: H302 P: P301+P312 Attention
Potasse	KOH	M=56,11 $gmol^{-1}$ $T_{eb}= 1320^{\circ}C$ (1013 hPa) $T_{fus} = 360^{\circ}C$ d=2,04 (20 $^{\circ}C$)		R: 22-35 S: 26-36/37/39-45-60 H: H302 H314 H290 P: P280 P301+P330+P331 P304+P340 P309+P310 Danger
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$	M= 122,12 g/mol $T_{eb}= 249^{\circ}C$ (1013 hPa) $T_{fus}=121$ à $123^{\circ}C$		R: 22-36 S: 24 H: H302 H319 P: P280 P301+P312 P305+P351+P338 Attention
Alcool benzylique	C_7H_8O	M= 108,14 $gmol^{-1}$ $T_{eb}=205^{\circ}C$ (1013 hPa) $T_{fus}=-15.3^{\circ}C$ d=1,05 (20 $^{\circ}C$)		R: 20/22 S: 26 H: H302+H332 P: P261 P304+P340 P309+P311 Attention
Ether	$(CH_3CH_2)_2O$	M= 74,12 g/mol $T_{eb} = 36^{\circ}C$ (1013 hPa) $T_{eb} = -123^{\circ}C$ d=0,71 (20 $^{\circ}C$)		R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33 H: H224 H302 H336 EUH: EUH019 EUH066 P: P210 P243 P280 P304+P340 P309+P311 Danger

Produit	formule	Caractéristiques	Sécurité	
Benzaldéhyde	C_6H_5CHO	M= 106,1 $gmol^{-1}$ d= 1,05 T _{eb} = 179°C T _{fus} = - 26°C Solubilité : eau		R: 22 S: 24 H: H302 P: P301+P312 Attention
Potasse	KOH	M=56,11 $gmol^{-1}$ T _{eb} = 1320 °C (1013 hPa) T _{fus} =360 °C d=2,04 (20 °C)		R: 22-35 S: 26-36/37/39-45-60 H: H302 H314 H290 P: P280 P301+P330+P331 P304+P340 P309+P310 Danger
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$	M= 122,12 g/mol T _{eb} = 249°C (1013 hPa) T _{fus} =121 à 123 °C		R: 22-36 S: 24 H: H302 H319 P: P280 P301+P312 P305+P351+P338 Attention
Alcool benzylique	C_7H_8O	M= 108,14 $gmol^{-1}$ T _{eb} =205°C (1013 hPa) T _{fus} =-15.3°C d=1,05 (20°C)		R: 20/22 S: 26 H: H302+H332 P: P261 P304+P340 P309+P311 Attention
Ether	$(CH_3CH_2)_2O$	M= 74,12 g/mol T _{eb} = 36 °C (1013 hPa) T _{eb} = -123 °C d=0,71 (20 °C)		R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33 H: H224 H302 H336 EUH: EUH019 EUH066 P: P210 P243 P280 P304+P340 P309+P311 Danger