

**ELEMENTS DE CORRECTION DU TP n°3****Séparation et purification en chimie organique****Données physico-chimiques sur les constituants :**

<b>Acide benzoïque :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Solide blanc dans les conditions ambiantes</li> <li>- <math>T_{\text{fus}} = 122,4^{\circ}\text{C}</math> à pression atmosphérique</li> <li>- Solubilité dans l'eau : 2,9 g/L (très faible) à <math>20^{\circ}\text{C}</math></li> <li>- Bonne solubilité dans les solvants organiques comme l'acétone, l'éthanol ou le chloroforme</li> </ul>	<b>Acétate d'éthyle ou éthanoate d'éthyle :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Liquide incolore dans les conditions ambiantes</li> <li>- <math>T_{\text{eb}} = 77,1^{\circ}\text{C}</math> à pression atmosphérique</li> <li>- Solubilité dans l'eau : 83 g/L (8% environ) à <math>20^{\circ}\text{C}</math></li> <li>- Bonne solubilité dans l'acétone, les alcools et l'éther diéthylique</li> <li>- Densité <math>d = 0,9</math></li> <li>- <math>n_D^{25} = 1,3698</math></li> </ul>
--	--

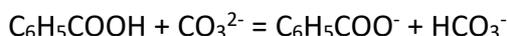
**Objectifs**

On dispose d'un mélange homogène contenant de l'acide benzoïque dissous dans de l'éthanoate d'éthyle. Le but est de séparer les deux constituants et de purifier l'acide benzoïque

**Première étape : séparation**

L'acide benzoïque et l'acétate d'éthyle sont tous les deux peu solubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organiques. Il faut donc transformer une des deux espèces.

Il faut transformer l'acide benzoïque en sa base conjuguée, l'ion benzoate (ionique, et donc très soluble dans l'eau). Pour cela on utilise la base à notre disposition : le carbonate.



Remarque : On peut également avoir formation d'un peu de  $\text{CO}_2(\text{g})$  car l'ion carbonate est une dibase selon l'équation :



En ajoutant au mélange de départ, une solution aqueuse de carbonate de sodium, on obtient donc un mélange biphasique que l'on peut séparer par décantation. On a alors extrait l'acide benzoïque de la phase organique et on l'a transféré en phase aqueuse sous forme d'ions benzoate.

Ensuite, il faut acidifier la phase aqueuse contenant les ions benzoate pour faire précipiter l'acide benzoïque (il est très peu soluble dans l'eau). On ajoute donc de l'acide chlorhydrique jusqu'à  $\text{pH} < \text{pKa} - 1$  (vérification au papier pH). On observera un dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  ( $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ).

**Proposition de mode opératoire :**

- Transférer 25 mL de mélange (éprouvette graduée et entonnoir) dans l'ampoule à décanter.
- Ajouter environ 10 mL de la solution de carbonate de sodium (éprouvette graduée).
- Agiter vigoureusement en dégazant régulièrement vers la vitre.
- Reposer l'ampoule sur son support, retirer le bouchon et laisser décanter (d'après les densités, l'acétate d'éthyle est la phase supérieure).
- Recueillir la phase aqueuse dans un erlen.
- Ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (pipette pasteur sous la hotte). Des cristaux d'acide benzoïque apparaissent (et un dégagement gazeux de dioxyde de carbone issu de la neutralisation des carbonates en excès).

- Procéder à de nouvelles extractions avec d'autres portions de 10 mL de solution de carbonate de sodium. De façon à extraire tous les ions benzoate. On vérifie la présence d'ions benzoate dans la phase aqueuse par ajout d'acide chlorhydrique. Si des cristaux apparaissent c'est qu'il faut continuer l'extraction.
- Rassembler toutes les phases aqueuses. Continuer l'ajout d'acide jusqu'à la complète précipitation de l'acide benzoïque (on vérifie en déposant une goutte de liquide sur du papier pH que le milieu est suffisamment acidifié soit  $\text{pH} < \text{pKa} - 1 = 3$ ).
- Essorer les cristaux sur Buchner, laver le solide avec un peu d'eau glacée et l'essorer quelques instants en laissant l'aspiration (voir annexes).
- Peser le solide.

### **Deuxième étape : purification de l'acide benzoïque**

Pour procéder à la purification de l'acide benzoïque qui est un solide, on utilise une recristallisation. D'après les données, l'acide est soluble dans l'eau à chaud mais pas à froid. On utilise donc l'eau comme solvant de recristallisation.

#### **Mode opératoire :**

- Mesurer la température de fusion du solide obtenu à l'aide du banc Köfler pour vérifier sa pureté (voir annexes). Si l'on ne trouve pas la valeur attendue, on procède à la purification.
- Réaliser le montage de la recristallisation (voir annexes) en utilisant l'erlen rodé.
- Introduire dans l'erlen une masse prépesée d'acide benzoïque à purifier ainsi qu'un barreau aimanté.
- Recouvrir le solide d'eau (ne pas en mettre trop pour limiter la perte de produit).
- Allumer le réfrigérant et commencer à chauffer.
- Si au reflux tout le solide n'est pas dissous, ajouter un peu d'eau par le haut du réfrigérant.
- Attendre le retour du reflux avant de répéter éventuellement l'opération.
- Lorsque tout le solide est dissous, arrêter le chauffage et laisser refroidir.
- Essorer les cristaux sur Buchner, laver le solide avec un peu d'eau glacée et l'essorer quelques instants en laissant l'aspiration.
- Peser.

### **Troisième étape : analyse des produits**

Pour caractériser et vérifier la pureté de l'acide benzoïque, on mesure sa température de fusion à l'aide du banc Köfler. Si la valeur obtenue correspond à la valeur tabulée, le produit est bien le bon et il est pur.

L'apparence de l'acide benzoïque doit être différente avant et après recristallisation. On attend de jolis cristaux blancs brillants si le refroidissement n'a pas été trop rapide.

*Remarque :* Pour caractériser et vérifier la pureté de l'acétate d'éthyle, on peut mesurer son indice de réfraction à l'aide du réfractomètre. Il est possible de le purifier obtenu par distillation fractionnée.

### **Calculs de rendements**

Le rendement d'une étape est le rapport entre la quantité de matière obtenue et la quantité attendue.

La solution de départ était à la concentration 100g/L. On attendait environ 2,5g de produit brut.

$$\rho_{\text{extraction}} = 100 \cdot m_{\text{obtenue}} / (C_m V)$$

$$\rho_{\text{recristallisation}} = 100 \cdot m_{\text{purifié}} / m_{\text{brut}}$$