

# SYNTHESE DE L'ACIDE BENZOÏQUE

**OBJECTIF:** réaliser la synthèse, l'extraction et l'identification de l'acide benzoïque.

## I. LES CONSERVATEURS

- Les conservateurs sont des substances repérées par un code européen commençant par E 2.....:

<u>Exemples:</u>	E 210 acide benzoïque	$C_6H_5COOH$
	E 211 benzoate de sodium	$C_6H_5COONa$
	E 212 benzoate de potassium	$C_6H_5COOK$

Les conservateurs ci-dessus sont présents dans la plupart des sodas "light".

- Les conservateurs sont des fongicides qui ont pour action d'inhiber ou de ralentir les mécanismes d'altération de la qualité d'un aliment provoquée par des microorganismes. On distingue les conservateurs:

- d'origine minérale: nitrates et nitrites ( $NaNO_3$  E 251,  $NaNO_2$  E 250 ...) utilisés en charcuterie  
oxydes de soufre ( $SO_2$  E 220,  $Na_2SO_3$  E 221...) utilisés pour la conservation des vins  
dioxyde de carbone ( $CO_2$  E 290) utilisé dans les boissons gazeuses.

- d'origine organique: acides formique (E 236), acide ascorbique (E 300), acide acétique (E 260), diphényl (E 230), orthophénylphénol (E 231) ... utilisés pour la conservation des viandes, agrumes, confitures, boissons....

## II. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE

- Au laboratoire, l'acide benzoïque est préparé par oxydation de l'alcool benzylique  $C_6H_5-CH_2OH$  par l'ion permanganate  $MnO_4^-$ . Il se forme avec l'acide benzoïque un solide brun: le dioxyde de manganèse  $MnO_2$ .

- En milieu acide, l'acide benzoïque formé  $C_6H_5-COOH$ , peu soluble dans l'eau, apparaît principalement à l'état solide. La séparation de deux solides n'étant pas facile, l'oxydation de l'alcool benzylique sera alors effectuée en milieu basique ( $pH \approx 12$ ) afin d'obtenir l'ion benzoate  $C_6H_5-COO^-$  (base conjuguée de l'acide benzoïque) en solution aqueuse. Après séparation des phases solide ( $MnO_2$ ) et liquide, il suffira d'acidifier la phase liquide contenant l'ion benzoate pour faire cristalliser l'acide benzoïque, que l'on récupérera par filtration.

## III. SYNTHÈSE DU BENZOATE DE SODIUM

- La synthèse du benzoate de sodium se fait par oxydation de l'alcool benzylique  $C_6H_5-CH_2OH$  par l'ion permanganate  $MnO_4^-$  en milieu basique.

- Introduire dans le ballon:

- 2,0 mL d'alcool benzylique,  $C_6H_5-CH_2OH$   
- 20 mL de solution de soude à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (rend le milieu basique)

- Introduire dans l'ampoule de coulée:

- 120 mL d'une solution de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Fixer le ballon au réfrigérant vertical puis relever le chauffe-ballon avec le pied élévateur jusqu'à ce qu'il soit en contact avec le ballon.
- Mettre la circulation d'eau et le thermostat du chauffe-ballon en marche sur la position 6-8 jusqu'à ébullition douce.
- Introduire lentement, par l'ampoule de coulée, la solution de permanganate de potassium.
- Maintenir une ébullition douce et régulière pendant 20 minutes environ (thermostat. 5).
- Éteindre le chauffe-ballon puis le descendre sur une dizaine de cm pour que le mélange réactionnel refroidisse à l'air.

- Légèrer le schéma du montage.
- Pourquoi chauffe-t-on ?
- Quel est le rôle du réfrigérant ? Que se passerait-il en son absence ? Justifier le nom de montage à "reflux".

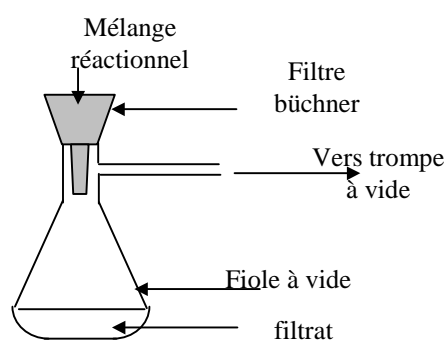
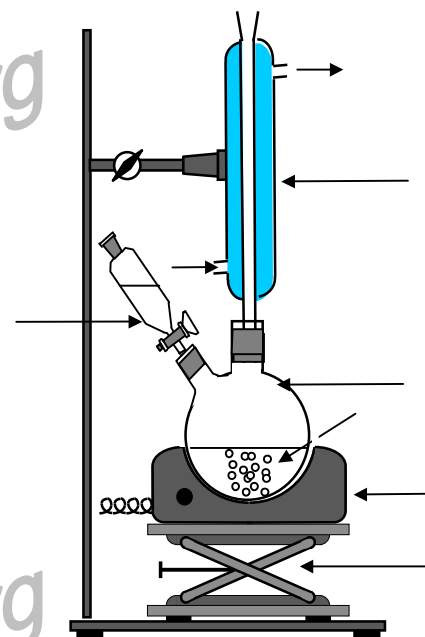
- En milieu basique, l'équation bilan de la réaction entre l'alcool benzylique et le permanganate de potassium est:



- Calculer les quantités initiales des réactifs introduits.

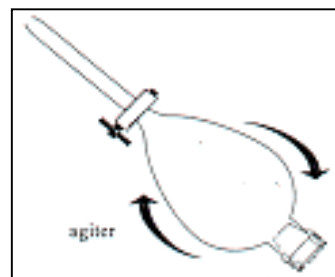
- Quel est le réactif limitant ? Justifier.

- Ecrire les formules de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque. Identifier les fonctions oxygénées. Quelle est la classe de l'alcool benzylique ?



**IV. PURIFICATION DU BENZOATE DE SODIUM ET FORMATION DE L'ACIDE BENZOÏQUE****1) Extraction des ions benzoate du mélange réactionnel**

- Observer le ballon.
- a) Justifier la couleur violacée du contenu du ballon.
- Ajouter quelques mL d'éthanol par l'ampoule de coulée pour réduire les ions permanganate en excès.
- Filtrer le mélange réactionnel sous vide à l'aide d'un filtre büchner. Remarquer le solide marron ( $\text{MnO}_2$ ) formé et retenu dans le filtre büchner. Jeter le solide marron retenu.
- Récupérer le filtrat.
- Filtrer le filtrat obtenu de nouveau sur filtre büchner.
- Verser le filtrat dans une ampoule à décanter. Ajouter environ **40 mL de cyclohexane**. Agiter et dégazer plusieurs fois (voir figure). Laisser reposer.
- Après avoir retiré le bouchon, recueillir la phase aqueuse du bas dans un erlenmeyer.
- b) Quelles sont les espèces chimiques contenues dans la phase organique ? (Voir données en fin de TP).
- c) Quelles sont les espèces chimiques que l'on retrouvera dans la phase aqueuse ?
- d) Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en justifiant les positions des phases aqueuse et organique.

**2) Cristallisation de l'acide benzoïque**

- Placer l'erlenmeyer contenant la phase aqueuse dans un récipient rempli d'eau et de glaçons.
- Ajouter **doucement et avec précaution**, quelques mL, de **l'acide chlorhydrique concentré**: il se forme un solide blanc, l'acide benzoïque qui cristallise. Ajouter l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de nouveaux d'acide benzoïque.
- Filtrer sur büchner et rincer les cristaux obtenus à l'eau distillée froide.
- Recueillir l'acide benzoïque sur un papier filtre, le sécher entre deux papiers filtre et le mettre à sécher dans une étuve.
- Une fois les cristaux sec, déterminer leur masse.
- a) Au moment de la formation de l'acide benzoïque, pourquoi place-t-on l'erlenmeyer dans un cristallisateur contenant de l'eau et des glaçons ?
- b) Pourquoi rince-t-on à l'eau glacée les cristaux ?
- c) Tracer le diagramme de prédominance des couples ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ ). Quelle est alors l'espèce prédominante du couple ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ ) en milieu basique ( $\text{pH} \approx 12$ ) ?
- d) Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) et l'ion benzoate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ . Calculer la constante d'équilibre K de la réaction (voir données) et montrer que la réaction est totale.
- e) Calculer la quantité puis la masse d'acide benzoïque que l'on aurait obtenu dans le cas d'une réaction totale sans perte de matière.
- f) Etablir l'expression du rendement de la réaction de synthèse de l'acide benzoïque et le calculer.

**3) Identification de l'acide benzoïque à partir de sa température de fusion**

- Identifier l'acide benzoïque en déterminant sa température de fusion sur banc de Kofler ( $T_{\text{fus}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ .)

**Données:**

- $\text{pK}_{\text{A1}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-) = 4,20$ ;  $\text{pK}_{\text{A2}} (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0,0$
- la solubilité d'une espèce chimique diminue généralement quand la température baisse:
- solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau:
  - 1,5 g.L<sup>-1</sup> à 10°C
  - 2,4 g.L<sup>-1</sup> à 25°C
  - 68 g.L<sup>-1</sup> à 95°C

Espèce chimique	Alcool Benzylque	Benzoate de sodium	Acide benzoïque	Cyclohexane	Permanganate de potassium
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Faible	Grande	Faible	Insoluble	Grande
<b>Solubilité dans le cyclohexane</b>	Grande	Insoluble	Très faible		Insoluble
<b>Masse molaire</b>	108		122		158
<b>Densité</b>	1,05	≈ 1,00		0,78	

## ETUDE D'UN CONSERVATEUR: L'ACIDE BENZOÏQUE

- paillasse élève:
  - 6 tubes à essais dont 1 bouché
  - chauffe ballon
  - ballon
  - réfrigérant vertical
  - thermomètre + bain marie
  - pierre ponce
  - bécher 100 mL
  - éprouvette 10 mL
  
- paillasse prof:
  - à distribuer aux élèves:
    - 2,0 g de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
    - 4,5 g de permanganate de potassium,  $\text{KMnO}_4$
    - 2,5 mL d'alcool benzylique,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$
  
  - $\text{HCl}$  à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$
  - dichlorométhane
  - acétone
  - acide benzoïque solide
  - benzoate de sodium solide
  
- table du fond:
  - banc Kofler + étalon
  - filtration sous vide Buchner (voir salle prépa)

<http://LaboTP.org>

<http://LaboTP.org>