

# 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.

1) Légèrer le schéma du montage.

2) Pourquoi chauffe-t-on ?

3) Quel est le rôle du réfrigérant ? Que se passerait-il en son absence ? Justifier le nom de montage à "reflux".

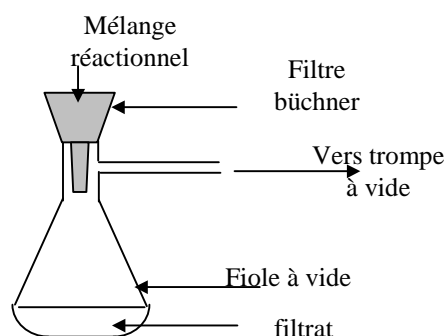
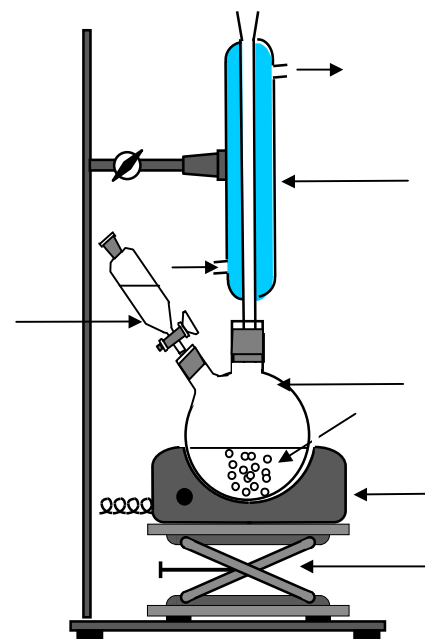
- En milieu basique, l'équation bilan de la réaction entre l'alcool benzylique et le permanganate de potassium est:



4) Calculer les quantités initiales des réactifs introduits.

5) Quel est le réactif limitant ? Justifier.

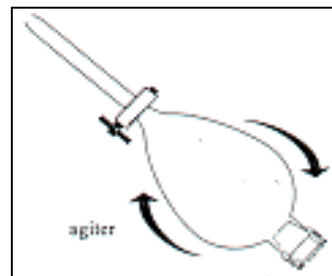
6) Ecrire les formules de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque. Identifier les fonctions oxygénées. Quelle est la classe de l'alcool benzylique ?



## 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
Solubilité dans l'eau	Faible	Grande	Faible	Insoluble	Grande
Solubilité dans le cyclohexane	Grande	Insoluble	Très faible		Insoluble
Masse molaire	108		122		158
Densité	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:
    - HCl à 5 mol.L<sup>-1</sup>
    - dichlorométhane
    - acétone
    - acide benzoïque solide
    - benzoate de sodium solide
  - 2,0 g de carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
    - 4,5 g de permanganate de potassium, KMnO<sub>4</sub>
    - 2,5 mL d'alcool benzylique, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>OH
  
- table du fond:
  - banc Kofler + étalon
    - filtration sous vide Buchner (voir salle prépa)