

Nom :

Prénom:

n°groupe:

TP : Synthèse de l'acide benzoïque



Consignes de sécurité de base:

Porter une blouse en coton, pas de nu-pieds

Porter des lunettes, des gants (en fonction des espèces chimiques manipulées)

Pas de lentilles de contact

S'attacher les cheveux

En cas de doute sur la manière de procéder en manipulant une espèce chimique, demander au professeur ou se reporter au "Classeur du laboratoire".

Commentaires :

Compétence
expérimentale:

Compte rendu:

Bilan:

1) Généralités

1.1) L'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un conservateur utilisé dans de nombreux cosmétiques et produits pharmaceutiques. Il est naturellement présent dans le propolis (sous-produit du miel) et dans les canneberges (arbustes à baies rouges comestibles). Il est aussi souvent utilisé comme conservateur (E 210) dans certains aliments tels que les jus de fruits.

L'acide benzoïque et ses sels (benzoate de sodium ou de potassium) sont efficaces contre les levures et à un moindre degré, contre les moisissures. Ils sont peu actifs contre les bactéries mais agissent tout de même sur les bactéries lactiques.

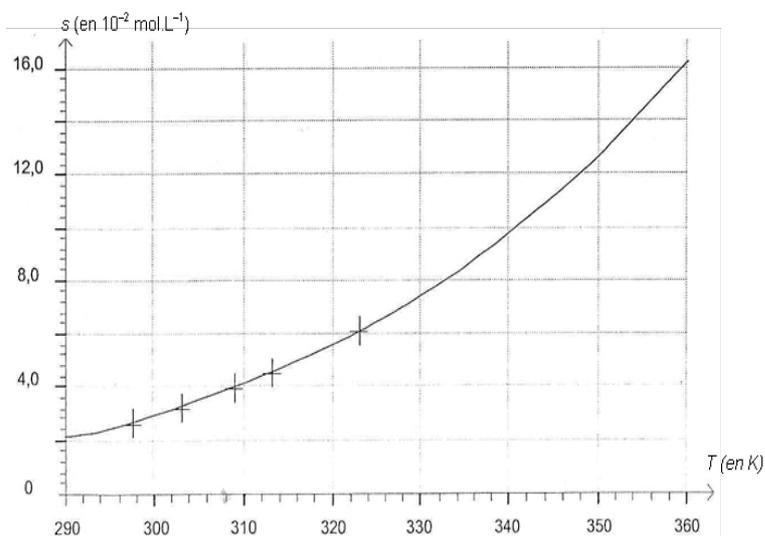
La solubilité d'une espèce chimique représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution.

Bien qu'étant un acide faible, l'acide benzoïque n'est que peu soluble dans l'eau du fait de la présence du cycle benzénique apolaire.

La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau augmente quand la température augmente. Cette propriété est utilisée dans un procédé de purification des produits : la recristallisation.

Formule brute : C_6H_5COOH

Aspect : poudre blanche ou cristaux incolores ($T_{fus} = 122^\circ C$)



1.2) Les additifs alimentaires

Les additifs alimentaires sont des substances ajoutées en petites quantités aux aliments afin d'améliorer certaines de leurs propriétés : couleur, goût, texture, conservation ... Naturels ou synthétiques, ces additifs sont répertoriés selon un code international formé de la lettre E suivie d'un nombre généralement de trois chiffres.

- E100 à E181: Colorants alimentaires
- E200 à E297: Conservateurs
- E300 à E321: Anti-oxydants
- E322 à E495: Agents de texture (Emulsifiants, stabilisants, gélifiants, épaississants)
- E500 à E585: Régulateurs d'acidité, anti-coagulants, stabilisants, séquestrant...
- E600 à E620: Agents de saveur
- E710 et E713: Antibiotiques
- E900 à E999 : Agents d'aspect ou gaz propulseur

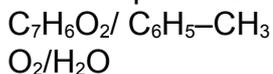
2) Synthèse de l'acide benzoïque

2.1) Etude théorique

L'acide benzoïque est fabriqué industriellement par oxydation, à chaud et sous pression, du toluène $C_6H_5-CH_3$ par le dioxygène de l'air. On peut aussi le fabriquer en laboratoire en oxydant de l'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2OH$ avec l'ion permanganate (couple à considérer pour l'ion permanganate : MnO_4^- / MnO_2).

a) Donner la formule développée de l'acide benzoïque. Quel groupement contient-il ?

b) Ecrire l'équation bilan de la synthèse industrielle de cet acide en faisant apparaître les demi-équations électroniques. Les couples considérés sont :



c) Même question pour la synthèse en laboratoire en supposant qu'elle se fasse en milieu acide. Les couples sont : $C_7H_6O_2 / C_6H_5-CH_2OH$ MnO_4^- / MnO_2

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 = 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.

2.2) Mode opératoire de la synthèse

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 mol.L^{-1} (rend le milieu basique)
- 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.
- Faire chauffer jusqu'à ébullition douce puis, introduire dans le ballon 120 mL d'une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 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

Questions :

1) Dessiner et légèrer le schéma du montage.

2) Pourquoi chauffe-t-on ? Pourquoi chauffe-t-on à reflux ?

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

4) Montrer qu'en milieu basique, l'équation bilan de la réaction entre l'alcool benzylique et le permanganate de potassium est :



5) Calculer les quantités initiales des réactifs introduits.

6) Quel est le réactif limitant ? Justifier.

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

Pour réviser les différentes classes d'alcools : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Alcool_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Alcool_(chimie))

8) Observer le ballon. Justifier la couleur violacée du contenu du ballon.

2.2) Mode opératoire de la purification du produit obtenu

Extraction des ions benzoate du mélange réactionnel

- Ajouter quelques mL d'éthanol pour réduire les ions permanganate en excès.
- Filtrer le mélange réactionnel sous vide à l'aide d'un filtre büchner. Remarquer le solide marron (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. Laisser reposer.
- Après avoir retiré le bouchon, recueillir la phase aqueuse dans un erlenmeyer.

9) Quelles sont les espèces chimiques contenues dans la phase organique ? (Voir données en fin de TP).

10) Quelles sont les espèces chimiques que l'on retrouvera dans la phase aqueuse ?

11) Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en justifiant les positions des phases aqueuse et organique.

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 secs, déterminer leur masse.

12) 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 ?

13) Pourquoi rince-t-on à l'eau glacée les cristaux ?

14) Tracer le diagramme de prédominance des couples ($C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-$). Quelle est alors

15) Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) et l'ion benzoate $C_6H_5-COO^-$.

16) 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. Etablir l'expression du rendement de la réaction de synthèse de l'acide benzoïque et le calculer.

17) Identifier l'acide benzoïque en déterminant sa température de fusion sur banc de Köfler ($T_{fus} = 122\text{ °C}$.)

Données:

a) $pK_{A1} (C_6H_5-COOH / C_6H_5-COO^-) = 4,20$; $pK_{A2} (H_3O^+ / H_2O) = 0,0$

b) La solubilité d'une espèce chimique diminue généralement quand la température baisse:

c) Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau: $1,5\text{ g.L}^{-1}$ à 10 °C ; $2,4\text{ g.L}^{-1}$ à 25 °C ; 68 g.L^{-1} à 95 °C

Espèce chimique	Alcool Benzylique	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	

UN CONSERVATEUR ALIMENTAIRE Nouvelle Calédonie 03/2008 session rattrapage bac 2007

L'acide benzoïque est un conservateur utilisé dans de nombreux cosmétiques et produits pharmaceutiques. Il est naturellement présent dans le propolis (sous-produit du miel) et dans les canneberges (arbustes à baies rouges comestibles). Il est aussi souvent utilisé comme conservateur (E 210) dans certains aliments tels que les jus de fruits.

L'acide benzoïque et ses sels (benzoate de sodium ou de potassium) sont efficaces contre les levures et à un moindre degré, contre les moisissures. Ils sont peu actifs contre les bactéries mais agissent tout de même sur les bactéries lactiques.

La solubilité d'une espèce chimique représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution. Il s'agit ici d'étudier l'évolution de la solubilité de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H(s)$ dans l'eau en fonction de la température.

La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau augmente quand la température augmente. Cette propriété est utilisée dans un procédé de purification des produits : la recristallisation.

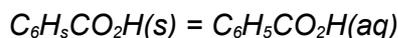
Données : Masse molaire moléculaire de l'acide benzoïque $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

Conversion de degré celsius en kelvin : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$

1)Composition d'une solution saturée d'acide benzoïque

L'acide benzoïque se présente à l'état pur sous la forme de cristaux blancs.

La dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau se traduit par l'équation suivante :



Une solution saturée est obtenue lorsque l'acide benzoïque solide reste présent dans la solution. À $24^{\circ}C$, on peut dissoudre au maximum 3,26 g d'acide benzoïque par litre de solution.

1.1) L'acide benzoïque appartient au couple acido-basique $C_6H_5CO_2H(aq)/C_6H_5CO_2^-(aq)$. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau. (1pt)

1.2) Déterminer la concentration molaire apportée c dans un litre de solution saturée d'acide benzoïque à $24^{\circ}C$. En déduire en utilisant la définition donnée dans le texte, la valeur de la solubilité s de l'acide benzoïque à $24^{\circ}C$ exprimée en mol.L^{-1} . (1pt)

1.3) Déterminer l'avancement maximal de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau dans un volume de 20,0 mL de solution saturée. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement. (1pt)

1.4) Le pH de cette solution vaut 2,9. Déterminer l'avancement final puis le taux d'avancement final de

la réaction. La transformation correspondante est-elle totale ? (2pts)

1.5) Choisir, en justifiant, la conclusion adaptée parmi les deux suivantes : (1pt)

(a) dans une solution saturée d'acide benzoïque à l'équilibre, la concentration en ion benzoate

est sensiblement égale à la concentration en acide benzoïque.

(b) dans une solution saturée d'acide benzoïque à l'équilibre, la concentration en acide benzoïque dans la solution à l'équilibre est sensiblement égale à la concentration apportée en acide benzoïque.

2) Titrage des solutions saturées d'acide benzoïque

Plusieurs solutions saturées d'acide benzoïque sont préparées selon le protocole suivant :

- À une masse de 0,55 g d'acide benzoïque placée dans un erlenmeyer, ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Chauffer au bain-marie afin de dissoudre l'acide benzoïque.
- Refroidir sous courant d'eau froide jusqu'à une température supérieure de $5^{\circ}C$ à la température θ souhaitée.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher thermostaté à la température θ . Attendre que la température se stabilise.
- Prélever un volume $V_p = 20,0 \text{ mL}$ de solution surnageante. Placer cette solution dans un bécher thermostaté.

Différentes solutions saturées d'acide benzoïque sont ainsi obtenues à différentes températures θ allant de $24^{\circ}C$ à $50^{\circ}C$. Chacune des solutions est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; le volume titré est $V_p = 20,0 \text{ mL}$.

On s'intéresse ici au titrage de la solution obtenue à $24^{\circ}C$. La courbe obtenue lors de ce titrage donnant l'évolution du pH en fonction du volume V_b d'hydroxyde de sodium versé est représentée sur la figure 9 de l'ANNEXE.

2.1) Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu lors du titrage de l'acide benzoïque. (0,5pt)

2.2) Définir l'équivalence du titrage. (0,5pt)

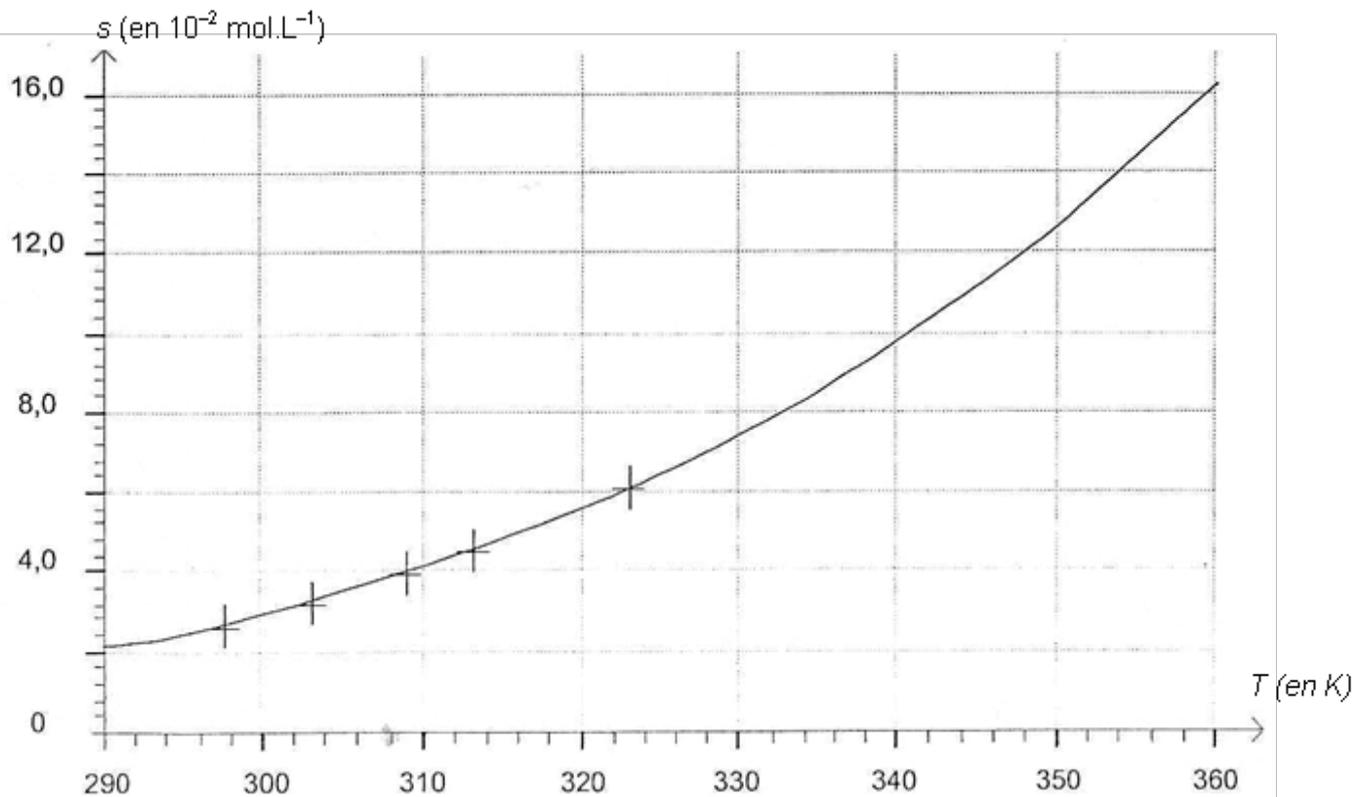
2.3) Déterminer par une méthode graphique que l'on fera apparaître sur la figure 9 de l'ANNEXE le volume V_{BE} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. (1pt)

2.4) Calculer la concentration molaire c d'acide benzoïque dissous dans la solution. En déduire la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque à 24°C. (0,5pt)

2.5) En déduire la masse maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans 100 mL de solution à 24°C. Comparer cette masse à celle introduite initialement et expliquer alors l'expression « solution saturée » employée. (0,5pt)

3) Variation de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température

Les valeurs des solubilités des différentes solutions ont été mesurées suivant la même méthode, puis traitées par un tableur grapheur. La figure 10 représente l'évolution de la solubilité s en fonction de la température T exprimée en kelvin.



3.1) Parmi les quatre équations proposées ci-dessous, une seule peut modéliser la courbe de la figure 10. Choisir l'expression correcte. Justifier. (1pt)

(1) $s = a \cdot T + b$	(2) $s = b \cdot e^{-a \cdot T}$	(3) $s = b \cdot e^{\frac{a}{T}}$	(4) $s = \frac{a}{T} + b$
-------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	---------------------------

a et b étant des constantes positives.

3.2) À l'aide de la figure 10, déterminer la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque s à une température de 80°C. (1pt)

ANNEXE

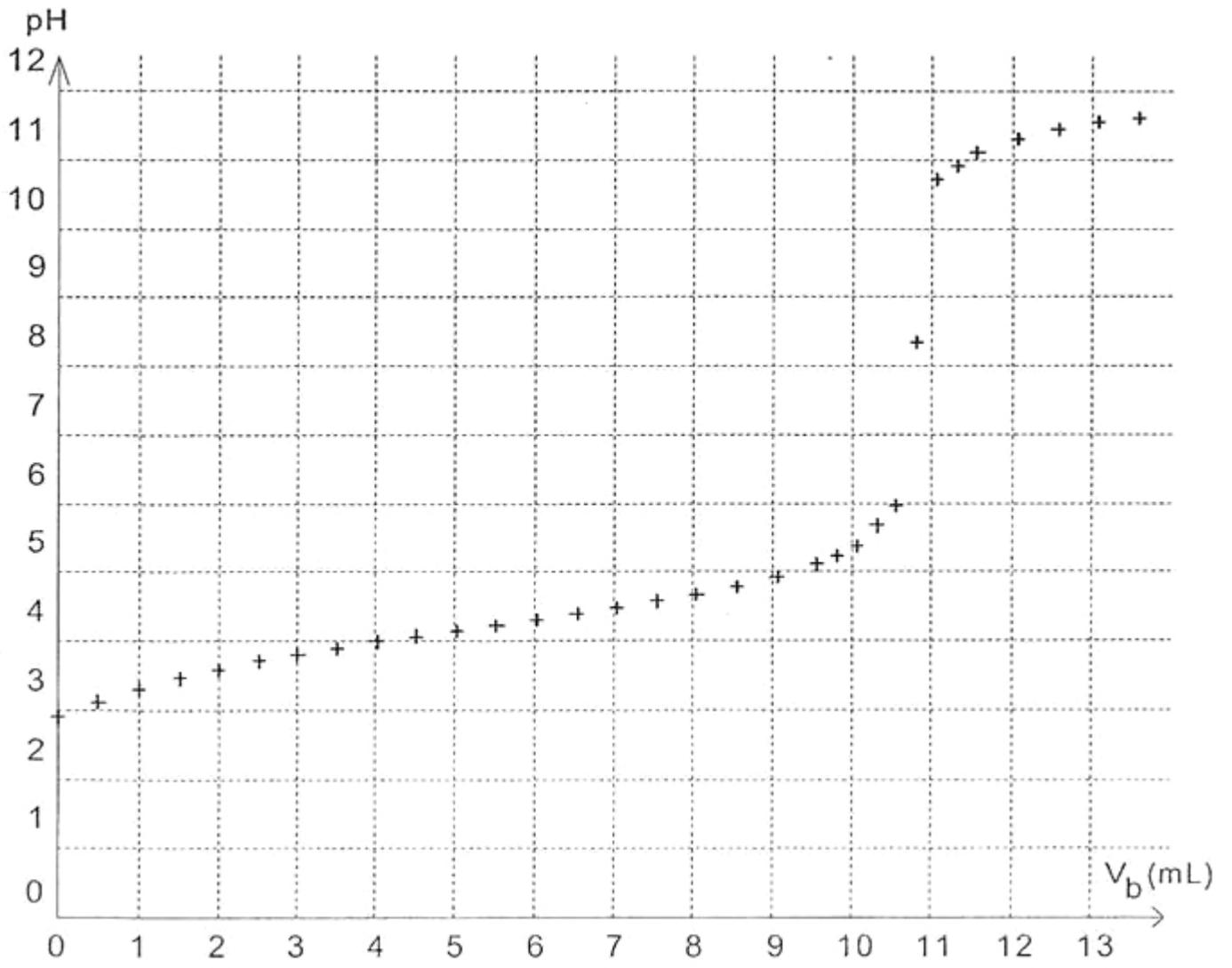


Figure 9