

Thème : Élaborer des stratégies en synthèse organique  
 TP C5 : Synthèse d'un conservateur alimentaire : l'acide benzoïque.  
 (version élèves)  
 Etude de document

Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse. Le montage expérimental.

Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.

Source : [http://www.lyc-vinci-st-witz.ac-versailles.fr/IMG/pdf/ch6\\_synthese\\_de\\_l\\_acide\\_benzoique\\_en\\_.pdf](http://www.lyc-vinci-st-witz.ac-versailles.fr/IMG/pdf/ch6_synthese_de_l_acide_benzoique_en_.pdf)

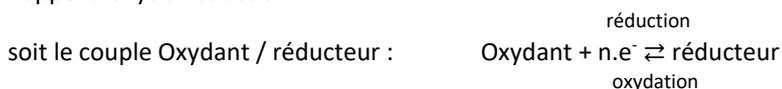
**La manipulation n'est pas réalisée, mais uniquement analysée.**

Dans les aliments (boissons, sodas...) l'acide benzoïque et l'ion benzoate sont utilisés comme conservateurs - code E 210 - car ils ont des propriétés fongicides à faible dose.

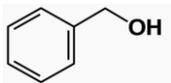
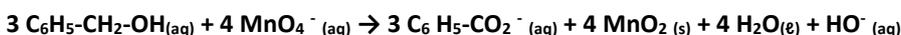
A partir des données fournies dans le protocole expérimental de la synthèse de l'acide benzoïque, répondez aux questions suivantes :

1. Sécurité
  - 1.1. Surligner sur les fiches de sécurité, les risques encourus avec les différentes espèces chimiques utilisées dans ce protocole.
  - 1.2. Indiquer le matériel de sécurité que vous devriez utiliser lors de cette expérience.
2. La synthèse de l'acide benzoïque s'effectue en milieu basique.

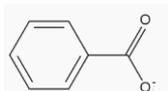
Rappel d'oxydo-réduction :



- 2.1. Ecrire dans un premier temps en milieu acide, la demi-équation du couple  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$
- 2.2. Ajouter autant d'ions  $\text{HO}^-$  de part et d'autres de la demi-équation, qu'il y a d'ion  $\text{H}^+$ .
- 2.3. Simplifier la demi-équation ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- 2.4. Ecrire dans un premier temps en milieu acide, la demi-équation du couple  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
- 2.5. Ajouter autant d'ions  $\text{HO}^-$  de part et d'autres de la demi-équation, qu'il y a d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- 2.6. Comme nous souhaitons obtenir la forme basique de l'acide benzoïque, il faut transformer l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  en ion benzoate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$  en ajoutant un ion  $\text{HO}^-$  de part et d'autre de la demi-équation.
- 2.7. Simplifier la demi-équation. ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- 2.8. Après équilibrage du nombre d'électrons échangés, vérifier que l'équation-bilan de la réaction est bien :



Alcool benzylique



Forme basique de l'acide benzoïque (ion benzoate)

3. Intérêt de la modification du pH en fin de synthèse.
  - 3.1. Après filtration, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré. A  $\text{pH} = 1$ , l'ion benzoate se transforme en acide benzoïque selon la réaction acido-basique suivante :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$   
 Quelle est de ces deux formes, la plus soluble dans l'eau ?
  - 3.2. En utilisant, les données sur la solubilité (à  $20^\circ\text{C}$ ), déterminer quelle est la masse maximale d'acide benzoïque qui sera dissoute dans les 100 mL du mélange réactionnel.
  - 3.3. Légendez le montage de la filtration sur Büchner fourni dans le protocole.

4. Les quantités de réactifs mis en jeu et calcul du rendement de la réaction.
  - 4.1. Calculer les quantités (mol) d'alcool benzylique et de permanganate de potassium présents dans le mélange réactionnel.
  - 4.2. En utilisant un tableau d'avancement ou par une autre méthode, déterminer quel est le réactif limitant.
  - 4.3. En déduire la masse théoriquement attendue d'acide benzoïque.
  - 4.4. Sachant que la masse d'acide benzoïque obtenue expérimentalement est égale à  $m = 2,3$  g, déterminer la valeur du rendement de la réaction (%).

Tableau d'avancement à compléter :

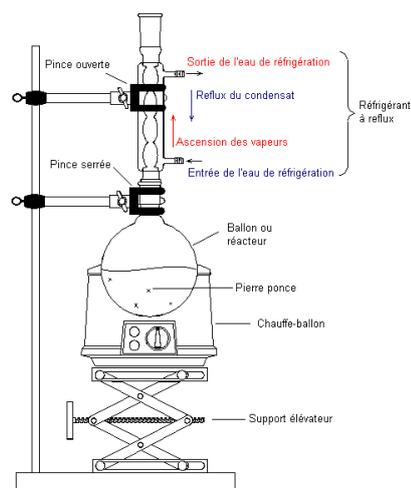
	$3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}_{(\text{aq})}$	$4 \text{ MnO}_4^-_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons 3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2^-_{(\text{aq})}$	$4 \text{ MnO}_2 (\text{s})$	$4 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$
Etat initial						
En cours de réaction						
Etat final						

5. Le montage expérimental.
  - 5.1. Quels sont les deux avantages du montage à reflux ?
  - 5.2. Pourquoi doit-on faire arriver l'eau froide par le bas du réfrigérant à boules ?
  - 5.3. Quel est le rôle de la pierre ponce ?

### Protocole à analyser

Matériels :

- Montage à reflux.
- 1 erlenmeyer de 250 mL
- 3 béchers de 100 mL
- 1 bécher de 500 mL
- éprouvette de 50 mL
- 2 cristallisoirs
- pipette graduée de 5 mL et propipette
- Coupelle en verre.
- réfrigérant à boules + tuyaux
- balance électronique
- dispositif de filtration sur Büchner
- Papier filtre
- spatule
- Sécurité : paire de gants, paire de lunettes, blouse attachée.



Produits chimiques :

- permanganate de potassium solide  $\text{KMnO}_4$
- carbonate de sodium solide  $\text{CaCO}_3$
- pierre ponce
- glaçons
- alcool benzylique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$
- acide chlorhydrique à  $4,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}_{(\text{aq})}$

**Sécurité :** Lire **attentivement** la fiche fournie en annexe sur les consignes de sécurité à respecter pour chaque produit chimique utilisé, avant de commencer à manipuler.

Données :

- Masses molaires : – Permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) :  $158 \text{ g.mol}^{-1}$   
 – Alcool benzylique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) :  $108 \text{ g.mol}^{-1}$   
 – Acide benzoïque ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) :  $122 \text{ g.mol}^{-1}$
- L'acide benzoïque est un solide blanc, d'aspect soyeux, de température de fusion  $\theta_f = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
 Ce composé moléculaire est **très soluble dans les solvants organiques**.  
**Sa solubilité dans l'eau**, solvant polaire, **est faible** : à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $s = 2,4 \text{ g.L}^{-1}$  ; à  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $s = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Le benzoate de sodium est un composé ionique **très soluble dans l'eau** : à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $s = 400 \text{ g.L}^{-1}$ .
- L'alcool benzylique est **soluble dans les solvants organiques**, peu soluble dans l'eau et de densité 1,04.
- Dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  est un solide brun, se formant en milieu basique.
- Le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , solide blanc, est **peu soluble dans l'eau**.
- Couples acide / base utiles :  
 $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{pK}_a = 10,32$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) L'ion hydrogencarbonate est **très soluble dans l'eau**.  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  ( $\text{pK}_a = 4,2$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- Couples oxydant / réducteur utiles :  
 $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$  ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$

Protocole expérimental :

**1 ère étape** : synthèse du benzoate de sodium par oxydation de l'alcool benzylique en milieu basique.

Préparation du mélange réactionnel :

Introduire dans le ballon :

- quelques grains de pierre ponce (pour réguler l'ébullition)
- 100 mL d'eau distillée
- 2,0 g de carbonate de sodium pour placer le mélange en milieu basique
- 4,5 g de permanganate de potassium
- 2,5 mL d'alcool benzylique.

Puis bien agiter pour homogénéiser le mélange réactionnel.

Préparation du montage à reflux :

Adapter le réfrigérant

Mettre en route la circulation d'eau du bas vers le haut

Régler la hauteur de l'ensemble de façon à placer le ballon dans le chauffe-ballon, le support en position haute (de façon à baisser éventuellement le chauffe-ballon si la réaction s'emballe)

Mise en route de la réaction :

Mettre en route le chauffe-ballon afin de porter le mélange réactionnel à ébullition.

Régler le chauffage de manière à maintenir une ébullition douce pendant une vingtaine de minutes.

Constater que le dioxyde de manganèse brun précipite progressivement.

**Arrêt de la réaction :**

Lorsque la réaction est terminée, au bout d'environ 20 minutes, laisser refroidir en :

- baissant le support
- retirant le chauffe - ballon dans un premier temps
- démontant la noix de serrage fixée à la potence
- passant le ballon sous un filet d'eau froide en le tenant par la pince.

**Filtration du mélange réactionnel :**

Filtrer le mélange obtenu à l'aide d'un filtre Büchner.

*Remarque 1 : Le filtrat obtenu est incolore car le permanganate, introduit en défaut dans ce protocole, a totalement réagi.*

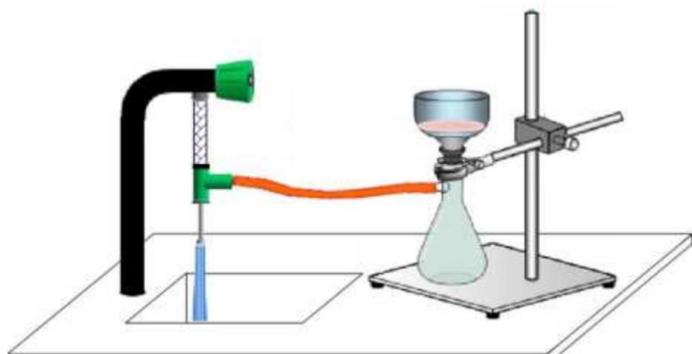
*Remarque 2 : Pour éviter les retours d'eau, démonter toujours le tuyau d'arrivée d'eau avant de couper l'eau !!*

*Remarque 3 : Si le filtrat obtenu n'est pas incolore, recommencer une filtration sur Büchner.*

Placer le Büchner dans le bécher de 500 mL contenant de l'eau froide ou des glaçons, si possible.

Transvaser le contenu du Büchner dans l'erenmeyer de 250 mL.

Schéma de la filtration sur Büchner.



**2<sup>ème</sup> étape :** formation de l'acide benzoïque.

**Précipitation de l'acide benzoïque :**

Acidifier le mélange en ajoutant progressivement, par petites quantités et en agitant, 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Le pH, à la fin, est environ égal à 1.

**Filtration de l'acide benzoïque :**

Filtrer, sur Büchner, les cristaux obtenus

*Rappel : Pour éviter les retours d'eau, démonter toujours le tuyau avant de couper l'eau !*

Rincer l'erenmeyer avec de l'eau distillée et laver les cristaux avec cette eau puis les essorer avec du papier filtre.

**Séchage de l'acide benzoïque :**

Peser une coupelle en verre vide puis y placer les cristaux.

Placer la coupelle sur le chauffe-ballon et chauffer très modérément pendant quelques minutes.

Laisser sécher puis mesurer la masse du produit sec obtenu.

## FICHE ANNEXE : Règles de sécurité

## Permanganate de potassium

Informations de sécurité selon le SGH	
Pictogramme(s) de danger	
Mention(s) de danger	<p>H272: Peut aggraver un incendie; comburant.</p> <p>H302: Nocif en cas d'ingestion.</p> <p>H314: Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.</p> <p>H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>
Conseils de prudence	<p>P221: Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles, composés de métaux lourds, acides et alcalis.</p> <p>P273: Éviter le rejet dans l'environnement.</p> <p>P280: Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.</p> <p>P301 + P330 + P331: EN CAS D'INGESTION: Rincer la bouche. NE PAS faire vomir.</p> <p>P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p> <p>P308 + P310: EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.</p>
Mention d'avertissement	Danger

## Carbonate de calcium

Informations de sécurité selon le SGH	
Pictogramme(s) de danger	
Mention(s) de danger	<p>H319: Provoque une sévère irritation des yeux.</p>
Conseils de prudence	<p>P260: Ne pas respirer les poussières.</p> <p>P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.</p>
Mention d'avertissement	Attention

## Alcool benzylique

Informations de sécurité selon le SGH	
Pictogramme(s) de danger	
Mention(s) de danger	H302 + H332: Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Conseils de prudence	P271: Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé. P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Mention d'avertissement	Attention

Acide chlorhydrique (4 mol.L<sup>-1</sup>)

Informations de sécurité selon le SGH	
Pictogramme(s) de danger	
Mention(s) de danger	H290: Peut être corrosif pour les métaux. H315: Provoque une irritation cutanée. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H335: Peut irriter les voies respiratoires.
Conseils de prudence	P302 + P352: EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau et au savon. P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
Mention d'avertissement	Attention