

T.P. C4 : Synthèse et caractérisation de l'acide benzoïque (1/2)

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire: E 210. On l'utilise par exemple pour la conservation des crevettes grises (à 0,5%).

Pour réaliser sa synthèse on part du benzaldéhyde : ce corps est toxique  **Xn, R 22, S 24**. Sa formule brute est :



Donnés : Masses molaires : Benzaldéhyde : 106 g/mol
Acide benzoïque : 122 g/mol

Températures de fusion : Benzaldéhyde : 178,5 °C
Acide benzoïque : 122,5 °C

Masse volumique : Benzaldéhyde : 1,05 g/mL

Q.1. : Effectuer une recherche documentaire sur les conservateurs (nom, code, propriétés, aliments ou boissons pouvant les contenir...)

I.- Consignes de sécurité pour l'emploi du benzaldéhyde

Q.2.: Que signifie les notations : **Xn, R 22, S 24**.

Q.3. : Quelles précautions faut-il alors prendre ?

II.- Oxydation du benzaldéhyde par les ions permanganate en milieu basique

1) Equation de la réaction chimique

Q.4. : Ecrire la demi-équation électronique **en milieu basique** liée au couple oxydant / réducteur : MnO_4^- (aq) / MnO_2 (s). Les ions permanganate MnO_4^- (aq) sont violets en solution aqueuse alors que le dioxyde de manganèse MnO_2 (s) est un solide marron.

Q.5. : Ecrire la demi-équation électronique **en milieu basique** liée au couple oxydant/réducteur: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (aq) / $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (aq) en milieu basique.

Q.6. : En déduire l'équation de la réaction entre le benzaldéhyde et l'ion permanganate en milieu basique.

2) Protocole expérimental

2.1. Manipulations préliminaires :

E.7. : Sous la hotte, verser dans un ballon bicol, 1,50 mL de benzaldéhyde (prélevé sous la hotte) en utilisant une pipette jaugée (ou graduée) munie de son pipeteur.

E.8. : Rajouter :

2 mL de soude (Na^+ (aq), HO^- (aq)) de concentration molaire volumique $c_B = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant une éprouvette graduée

5 mL d'eau distillée en utilisant une éprouvette graduée

2 à 4 grains de pierre ponce

Un barreau aimanté

E.9. : A l'aide d'une éprouvette graduée, on mesure un volume de 24,5 mL de solution de permanganate de potassium de concentration molaire volumique $c_0 = 0,40 \text{ mol/L}$.

E.10. : Dans une ampoule de coulée, on verse les 24,5 mL de solution de permanganate de potassium de concentration molaire volumique $c_0 = 0,40 \text{ mol/L}$.

E.11. : On installe le ballon dans le chauffe-ballon et on remonte le support élévateur de façon à l'intégrer dans le montage de « chauffage à reflux ».

S.12. : Faire un schéma légendé de ce dispositif de chauffage à reflux.

Q.13. : Rappeler le principe du chauffage à reflux.

2.2. Démarrage de la réaction :

E.14. : Faire circuler l'eau dans le réfrigérant, mettre le thermostat au maximum pour porter le mélange réactionnel en ébullition assez rapidement.

E.15. : Une fois l'ébullition atteinte, la maîtriser en ajustant le thermostat (entre 6 et 8).

E.16. : Ajouter alors, **goutte à goutte** la solution de permanganate de potassium par l'ampoule de coulée. A la fin de l'ajout, rincer les parois de l'ampoule à l'eau distillée.

2.3. Suivi de la réaction :

E.17. : Surveiller l'ébullition : elle est douce mais elle ne **doit pas s'arrêter**.

E.18. : Faire réagir ainsi pendant environ 30 min.

Q.19. : Pourquoi a-t-on utilisé un dispositif de chauffage à reflux ? Quel est le rôle de la pierre ponce ?

III.- Extraction de l'acide benzoïque du milieu réactionnel

1) Elimination de l'excès d'ions MnO_4^- (aq)

Q 20 : Vérifier que les réactifs, benzaldéhyde et ions permanganate, ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

Q.21. : Le mélange réactionnel est souvent encore coloré en violet à ce stade : qu'est-ce que cela signifie ?

E.22. : On va éliminer les ions permanganate MnO_4^- (aq) restant en faisant agir un réducteur : de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate restants et l'éthanol **en milieu basique**. On donne les couples : MnO_4^- (aq) / MnO_2 (s) et CH_3CO_2^- (aq) / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (aq).

Attention aux conditions de température !

E.23. : Préparer un mélange réfrigérant eau + glace dans un cristalliseur.

E.24. : La température d'ébullition de l'éthanol étant de 78 °C, il faut une température inférieure à 70 °C (pour éviter une inflammation subite du mélange réactionnel) due à une vaporisation brusque de l'éthanol. Mais si on travaille à une température trop basse la réaction devient très lente. On opérera entre 60 °C et 65 °C. D'où le protocole expérimental :

1.1. Refroidissement à moins de 70 °C :

E.25. : On laisse en marche le réfrigérant à eau, on enlève le chauffe ballon et on le remplace par un agitateur magnétique.

E.26. : Placer un thermomètre dans le milieu réactionnel par l'entrée latérale du ballon après avoir retiré l'ampoule de coulée.

E.27. : Mettre le ballon, toujours relié au réfrigérant à eau, dans le mélange réfrigérant, le cristalliseur étant placé sur l'agitateur magnétique.

E.28. : Mettre en marche l'agitateur magnétique.

E.29. : Dès que la température atteint 70 °C, retirer le cristalliseur contenant le mélange réfrigérant.

S.30. : Faire le schéma correspondant.

1.2. Réduction des ions MnO_4^- (aq) restants par 1'éthanol :

E.31. : Verser dans un bécher, 5 mL d'éthanol mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée sur pied.

E.32. : Quand la température atteint 65 °C, enlever le thermomètre et replacer l'ampoule.

E.33. : Verser goutte à goutte l'éthanol pur au rythme environ de 2 gouttes par seconde. A la fin de l'ajout, rincer les parois de l'ampoule à l'eau distillée.

E.34. : Laisser agiter pendant 5 à 10 min.

E.35. : Arrêter l'agitation et laisser reposer pendant 1 min.

Q.36. : Vérifier qu'il n'y a plus de coloration violette en surface du mélange réactionnel, sinon rajouter encore 1 mL d'éthanol. On ne doit plus avoir qu'une teinte marron. Expliquer pourquoi.

S.37. : Faire le schéma correspondant.

E.38. : Remettre le ballon dans le mélange réfrigérant et remettre l'agitateur magnétique en marche

E.39. : Au bout d'une minute remettre le thermomètre.

E.40. : Arrêter l'agitation quand la température atteint 30 °C.

E.41. : Enlever le thermomètre et retirer le ballon du montage, puis arrêter la circulation d'eau dans le réfrigérant. Placer une pissette d'eau distillée dans le mélange réfrigérant (on en aura besoin par la suite).

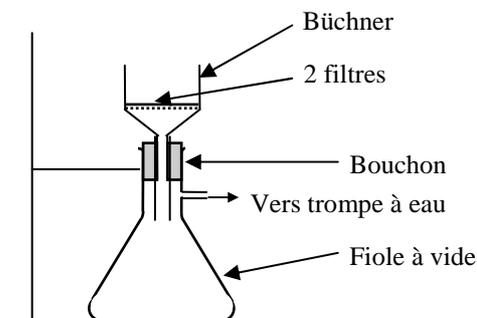
2) Elimination du précipité marron de dioxyde de manganèse MnO_2 (s)

E.42. : Effectuer une filtration sous vide.

On utilise un entonnoir de Büchner. Cet appareil se trouve dans tous les laboratoires. L'entonnoir, généralement en porcelaine (mais parfois en porcelaine), comporte une plaque circulaire percée de trous destinée à recevoir des filtres ronds en papier dont le diamètre sera légèrement inférieur à celui de la plaque. Cependant ces filtres doivent recouvrir toutes les perforations de la plaque.

2.1. Montage :

C 43:



Le Büchner est placé sur une fiole à vide et l'étanchéité est assurée par des bouchons coniques (cônes caoutchouc) ou des bouchons simples. La fiole à vide, fixée solidement à un statif par l'intermédiaire d'une pince, est reliée à la trompe à eau par un tuyau à vide. Le passage de l'eau dans la trompe à vide est commandé par un robinet.

2.2. Technique :

C.44. : Le montage désigné ci-avant étant réalisé, on place sur le Büchner les filtres (2 en général).

La filtration proprement dite peut alors avoir lieu. On procède de la façon suivante

- Ouvrir le robinet d'arrivée d'eau à fond

- Mouiller avec le solvant les filtres. Sous l'effet de l'aspiration, ceux-ci adhèrent fortement à la plaque perforée.

- Procéder à la filtration de la solution, en faisant attention de verser celle-ci sur toute la surface des filtres (on utilise alors une baguette de verre le long de laquelle on fait tomber le liquide). Comme dans le cas d'une filtration simple, le liquide ne doit jamais arriver à plus d'un demi centimètre du bord supérieur du Büchner,

- Lorsque le liquide a traversé les filtres, réaliser un appel d'air en soulevant le bouchon et fermer doucement le robinet. La solution qui se trouve alors dans la fiole à vide est appelée **filtrat** et le solide resté sur les filtres est nommé **gâteau**.

Cette filtration est très rapide à condition que l'étanchéité fiole-Büchner soit correcte.

On obtient dans le büchner une pâte marron qui s'est déposée sur le filtre et dans la fiole à vide un filtrat limpide et transparent (si ce n'est pas le cas, recommencer la filtration).

S.45. : Faire le schéma correspondant

3) Obtention des cristaux d'acide benzoïque

3.1. Principe :

C.46. : Par passage en solution nettement acide : $\text{pH} < 2$, on obtient la transformation des ions benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ en acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$:



Q.47. : Sachant que les solubilités de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et du benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ dans l'eau sont respectivement de $2,4 \text{ g.L}^{-1}$ et d'environ 650 g.L^{-1} , justifier le passage en milieu acide dans la perspective de récupérer des cristaux d'acide benzoïque.

3.2. Protocole expérimental :

E.48. : Verser le contenu de la fiole à vide dans un bécher de 250 mL.

E.49. : Ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $c_A = 5 \text{ mol/L}$ mesurés à l'éprouvette graduée sur pied

E.50. : Vérifier, à l'aide de papier pH, que le pH est de l'ordre de 1.

E.51. : Vérifier que l'on observe, dès le versement de la solution d'acide chlorhydrique, la formation de cristaux blancs d'acide benzoïque. Attendre 2 min.

E.52. : Faire une filtration sous vide sur Büchner.

S.53. : Faire le schéma correspondant.

E.54. : Bien rincer le filtrat présent sur le büchner avec de l'eau distillée froide (celle de la pissette placée dans le mélange réfrigérant).

Q.55. : Pourquoi rincer à l'eau distillée glacée ? Expliquer pourquoi la formation d'ions éthanoate CH_3CO_2^- (aq) lors de la réduction des ions permanganate MnO_4^- (aq) restants n'est pas gênante pour l'obtention de cristaux d'acide benzoïque relativement purs.

E.56. : Récupérer les cristaux blancs et les mettre à sécher à étuve portée à $110 \text{ }^\circ\text{C}$: bien les étaler sur une coupelle en verre (ou une boîte de Pétri en marquant votre nom au feutre).

E.57. : Peser la masse de cristaux blancs **bien secs** obtenus à l'aide d'une balance électronique masse $m_1 = \dots, \dots \text{ g}$.

T.P. C4 : Synthèse et caractérisation de l'acide benzoïque (2/2)

IV.- Purification de l'acide benzoïque par recristallisation

- E.58. : Conserver qqcs cristaux de produit non recristallisé dans une coupelle pour l'identification.
- E.59. : Faire chauffer environ 20 mL d'eau distillée dans un bécher et préparer un mélange réfrigérant eau + glace. Placer la pissette dans ce mélange.
- E.60. : Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire l'acide benzoïque obtenu et ajouter en petites portions (3 mL en 3 mL), l'eau distillée chaude (préparée en E.59.) jusqu'à disparition complète des cristaux.
- E.61. : Refroidir l'erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant à air dans le mélange réfrigérant.
- E.62. : Si les cristaux n'apparaissent pas spontanément, gratter le fond de l'erlenmeyer avec une baguette de verre pour induire la cristallisation (on pourrait aussi introduire quelques grains d'acide benzoïque pure déjà synthétisé).
- S.63. : Faire le schéma de cette opération de recristallisation.
- E.64. : Filtrer sur büchner (ou sur entonnoir) le mélange présent dans l'erlenmeyer. Rincer ce dernier à l'eau distillée froide (celle de la pissette refroidie) et filtrer cette eau de rinçage.
- Q.65. : Expliquer le principe de la recristallisation.
- E.66. : Mettre les cristaux obtenus sur deux feuilles de papier filtre et les recouvrir avec deux autres. Bien les essorer.
- E.67. : Porter ensuite les cristaux, bien étalés sur une coupelle en verre ou une boîte de Pétri, à l'étuve à 110 °C, pendant 10 min.
- E.68. : Après séchage, peser la masse des cristaux obtenus (si la coupelle est chaude, mettre un isolant entre la coupelle et la balance électronique). On obtient : $m_2 = \dots, \dots$ g.

V.- Rendement de la réaction

- Q.69. : Déterminer, à partir des données, la masse d'acide benzoïque que l'on obtiendrait si la réaction était totale et que la synthèse se faisait sans perte : masse $m_0 = \dots, \dots$ g.
- Q.70. : Calculer le rendement r_1 de la synthèse sans purification : $r_1 = m_1 / m_0$
- Q.71. : Calculer le rendement r_2 de la synthèse avec purification : $r_2 = m_2 / m_0$
- Q.72. : Commenter le résultat.

VI.- Identification de l'acide benzoïque

1) Par mesure du point de fusion

- E.73. : Utiliser un Banc Köfler : une notice explicative du banc Köfler ainsi que son principe de fonctionnement est disponible sur le site web : <http://slampert.com>
- E.74. : Réaliser l'étalonnage du banc Köfler : sur la plaque métallique propre à l'aide du produit pur.
- E.75. : Nettoyer la plaque à l'aide d'un coton ou d'un papier essuie-tout imprégné d'un peu d'alcool en le déplaçant **de la partie la plus froide vers la partie la plus chaude**.
- E.75. : Mesurer la température de fusion des cristaux non purifiés $\theta_{f,1}$ et des cristaux purifiés $\theta_{f,2}$.
- E.76. : Comparer vos valeurs trouvées avec celle de l'acide benzoïque. Conclure.

2) Par chromatographie sur couche mince C.C.M.

- E.77. : Dans un bécher de 100 mL, on a introduit environ 20 mL d'éluant disponible sous la hotte (mélange acétone/cyclohexane : 10/20). On a préparé une cuve à chromatographie en plaçant l'éluant sur une hauteur de 1 cm puis en fermant.
- E.78. : Préparer une plaque de chromatographie : sans toucher à la surface blanche, on a tracé la ligne de dépôt à 15 mm du bord inférieur. Sur celle-ci, on a tracé 4 croix correspondant chacune à 4 dépôts : E_1 , E_2 , E_3 et E_4
- E.79. : On dépose les 4 échantillons suivants sur la plaque de CCM au niveau de la ligne de base sur les croix à l'aide de cure-dents (les dépôts doivent être fins < à 3 mm) :
- E_1 : benzaldéhyde ; E_2 : cristaux non purifiés ; E_3 : cristaux purifiés ; E_4 : acide benzoïque commercial
- E.80. : Réaliser l'élution de la plaque jusqu'à ce que l'éluant arrive à 15 mm du bord supérieur de la plaque. Sortir ensuite la plaque à l'aide d'une pince et marquer le front de l'éluant au crayon à papier.
- E.81. : Révéler la plaque sous la lampe à U.V. et entourer les taches.
- S.82. : Coller ou faire un schéma du chromatogramme obtenu.
- Q.83. : Définir et calculer les rapports frontaux des différentes taches.
- Q.84. : Interpréter le chromatogramme obtenu.