



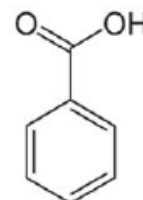
Synthèse et contrôle d'un additif alimentaire

Mots clés

Synthèse organique ; bilan de matière ; Dosage pH-métrie

Les additifs alimentaires sont des substances ajoutées en faible quantité aux aliments afin d'en améliorer le goût, la texture ou l'apparence. Ces substances sont décomposées en plusieurs groupes en fonction de leur rôle : colorant, conservateur, antioxydant ou bien exhausteur de goût.

L'acide benzoïque C_6H_5-COOH référencé sous le code E210 est couramment utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme agent de conservation. Sa formule topologique est donnée ci-contre :

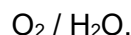
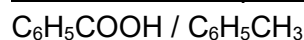


Partie A – Différentes voies de synthèse de l'acide benzoïque

Synthèse industrielle de l'acide benzoïque

Dans l'industrie, l'acide benzoïque peut être préparé à chaud ($T = 150\text{ °C}$) et sous pression ($P = 2,5\text{ bar}$) par oxydation du toluène de formule $C_6H_5CH_3$ avec le dioxygène en présence d'un catalyseur : le pentoxyde de vanadium V_2O_5 .

On donne les couples oxydant / réducteur suivants :

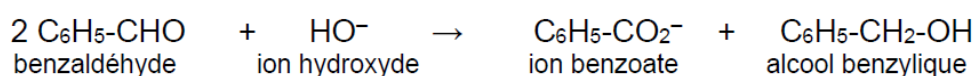


- 1) Définir une réaction d'oxydation.
- 2) Écrire les équations de demi-réaction électronique pour chaque couple redox.
- 3) Vérifier que l'équation de réaction modélisant la transformation chimique du toluène en acide benzoïque lors de la synthèse industrielle peut s'écrire : $2 C_6H_5CH_3 + 3 O_2 \rightarrow 2 C_6H_5COOH + 2 H_2O$
- 4) Expliquer le rôle d'un catalyseur.

Synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire

Au laboratoire, l'acide benzoïque est obtenu à partir du benzaldéhyde en réalisant une réaction de Cannizzaro (voir document 1 ci-dessous) suivie d'une acidification du milieu réactionnel. Le document 2 présente le protocole expérimental de la synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire.










Document 1 : équation de la réaction de Cannizzaro



Document 2 : protocole d'obtention de l'acide benzoïque au laboratoire

- Introduire dans un ballon équipé d'un barreau aimanté 14,0 mL de benzaldéhyde, 14,0 g de pastilles d'hydroxyde de potassium et 20 mL d'eau.
- Réaliser un montage à reflux et chauffer à ébullition douce pendant 30 minutes.
- Arrêter le chauffage et ajouter 20 mL d'eau au mélange réactionnel jusqu'à obtention d'une solution homogène.
- Refroidir puis verser la solution dans une ampoule à décanter.
- Rincer le ballon avec 30 mL d'éther diéthylique et ajouter cette phase étherée à la solution dans l'ampoule à décanter.
- Laisser décanter et recueillir la phase aqueuse et la phase étherée dans deux erlenmeyers différents.
- Placer l'erlenmeyer contenant la phase aqueuse dans un bain de glace et verser avec précaution de l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à précipitation complète de l'acide benzoïque.
- Filtrer et rincer les cristaux à l'eau froide puis les sécher.

Document 3 : données physico-chimiques et sécurité

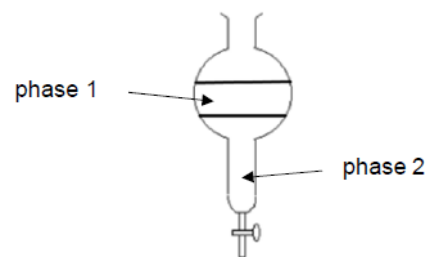
Espèce chimique	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Solubilité et miscibilité	Sécurité
Benzaldéhyde	106,0	1,04	- Peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique - Très soluble dans l'alcool benzylique	
Alcool benzylique	108,0	1,04	- Peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique	
Acide benzoïque	122,0		- Solubilité dans l'eau : 1,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 10 °C ; 2,4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C ; 68 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 95 °C - Très peu soluble dans l'éther diéthylique	
Ion benzoate			- Très soluble dans l'eau - Insoluble dans l'éther diéthylique	
Hydroxyde de potassium solide	56,1		Très soluble dans l'eau	 
Ether diéthylique	74	0,70	Peu soluble dans l'eau Température d'ébullition : $\theta_{\text{éb}} = 35 \text{ °C}$	 
Acide chlorhydrique				

Analyse du protocole expérimental

5) Indiquer les deux produits qui se forment lors de la transformation chimique qui se déroule durant l'étape (b) du **document 2**.

6) À l'aide des données du **document 3**, expliquer, en justifiant la réponse, le rôle de l'éther diéthylique au cours de la synthèse.

7) Compléter le schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la composition des phases 1 et 2. Justifier la réponse.



8) Couples acide / base : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)}$; $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

En utilisant les couples acide / base ci-dessus, écrire l'équation de la réaction permettant d'obtenir l'acide benzoïque, lors de l'étape d'acidification (étape g).

9) Justifier l'intérêt de placer l'erlenmeyer dans un bain de glace.

Identification du réactif limitant et détermination du rendement de la synthèse

10) Déterminer la valeur de la quantité de matière des réactifs introduits dans le ballon.

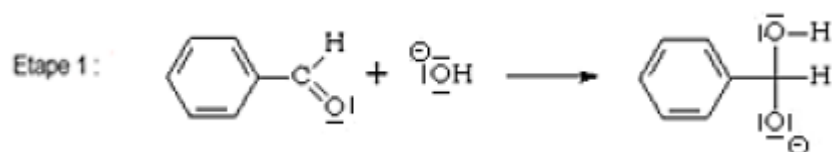
11) Montrer que le réactif limitant est le benzaldéhyde.

12) Après la synthèse en laboratoire, on obtient une masse $m_1 = 6,45$ g de cristaux d'acide benzoïque.

Sachant que la quantité de matière maximale possible d'acide benzoïque vaut $6,85 \times 10^{-2}$ mol, calculer le rendement de la synthèse au laboratoire.

Mécanisme réactionnel

13) Entourer de deux façons différentes qui sont à préciser sur le schéma, le site électrophile du benzaldéhyde et le site nucléophile de l'ion hydroxyde.



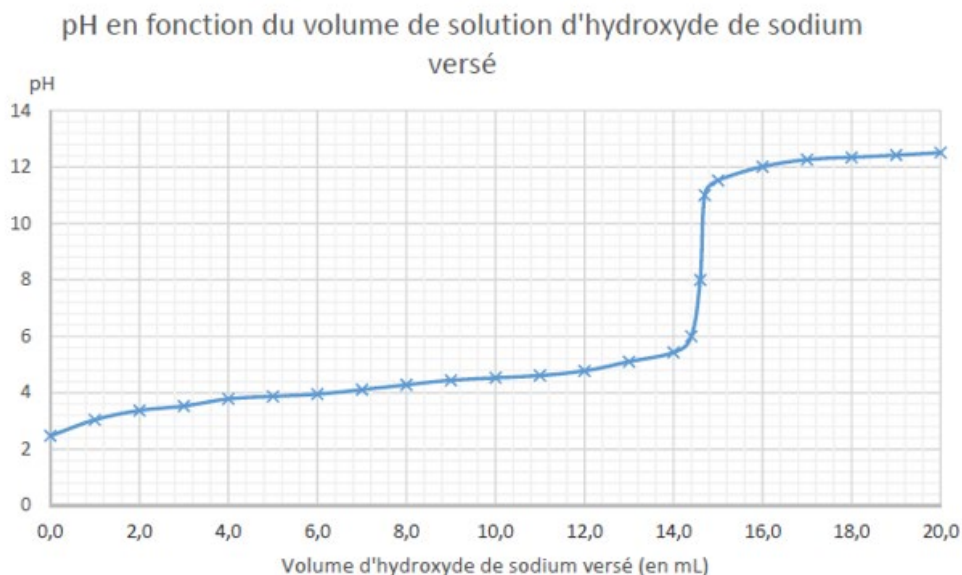
Partie B – Détermination de la pureté de l'acide benzoïque synthétisé

Pour déterminer précisément la pureté des cristaux obtenus à l'issue de la synthèse de l'acide benzoïque en laboratoire, on réalise en premier lieu une solution S_A contenant les cristaux obtenus lors de la synthèse :

- on dissout une masse $m_2 = 0,50$ g de ces cristaux dans une fiole jaugée de 250 mL ;
- on ajoute un peu d'eau puis on agite la fiole pour dissoudre les cristaux ;
- on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ;
- on agite pour obtenir une solution homogène.

On effectue ensuite un titrage direct d'un volume $V_A = 20,0$ mL de la solution S_A par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}$; $\text{HO}^-_{(aq)}$) de concentration $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On réalise un suivi pH-métrique et on trace l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.

Document 5 : courbe du dosage pH-métrique de la solution d'acide benzoïque



Données :

$\text{pKa}_1 (\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}_{(aq)} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-_{(aq)}) = 4,2$

$\text{pKe} = 14$

14) Réaliser un schéma légendé du montage utilisé pour le dosage.

15) L'équation de la réaction support du titrage de la solution d'acide benzoïque par l'hydroxyde de sodium est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Montrer que la constante d'équilibre K de cette réaction peut s'exprimer de la façon suivante : $K = \frac{K_{a1}}{K_e}$

16) On considère qu'une transformation chimique est quantitative (ou totale), si la valeur de la constante d'équilibre de la réaction associée est supérieure à 10^4 .

- Justifier si la transformation chimique support du titrage est quantitative ou non.

17) Déterminer graphiquement la valeur du volume V_E versé jusqu'à l'équivalence

18) Déterminer la valeur de la masse m_A d'acide benzoïque contenue dans la solution S_A .

Donnée : $M(\text{acide benzoïque}) = 122,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

19) La pureté p d'une espèce chimique X contenue dans un échantillon est définie par le rapport entre la masse m_X^{pur} d'espèce chimique X pure contenue dans la masse m_e de l'échantillon et la masse m_e de l'échantillon :

$$p = \frac{m_X^{pur}}{m_e}$$

Calculer la pureté de l'acide benzoïque contenu dans l'échantillon étudié.