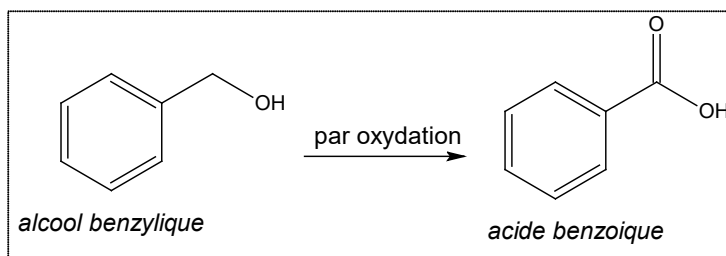


## TP20

## Synthèse de l'acide benzoïque

- L'acide benzoïque est naturellement présent dans le propolis (sous-produit du miel) et dans les canneberges (arbustes à baies rouges comestibles).
- Il est souvent utilisé comme conservateur (E 210) dans des cosmétiques, des produits pharmaceutiques et dans certains aliments tels que les jus de fruits.
- La synthèse de l'acide benzoïque se fait par oxydation de l'alcool benzylique en présence d'un oxydant puissant : l'ion permanganate  $MnO_4^-$  (en excès).

**Information sur la réaction d'oxydation :**

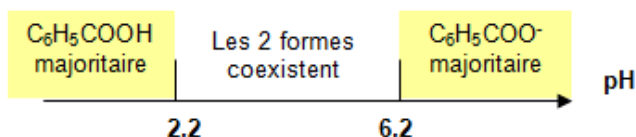
- La réaction d'oxydation est lente, c'est pourquoi il est conseillé de chauffer le mélange réactionnel pendant 30 minutes au moins.

**Phénomène de retard à l'ébullition :**

- L'eau pure bout à 100°C sous la pression atmosphérique. Cependant, dans certains cas (eau pure, limpide, récipient propre, ...) en chauffant de l'eau, sa température peut aller au-delà de 100°C tout en restant à l'état liquide. Ce phénomène s'appelle le retard à l'ébullition. Dans ce cas là, une simple perturbation du système (choc, vibration, ...) peut provoquer l'ébullition brutale de l'eau avec risque d'éclaboussures, voire d'explosion. Pour prévenir ce phénomène, lors d'une synthèse, il est conseillé d'utiliser des billes de verre (ou grain de pierre ponce) pour agiter, perturber le milieu et permanence et éviter ce retard à l'ébullition.

**L'acide benzoïque :**

- Domaines de prédominance de la forme acide ( $C_6H_5COOH$ ) et de la forme basique ( $C_6H_5COO^-$ ) en fonction du pH:



- **Solubilité de l'acide benzoïque et de l'ion benzoate dans l'eau :** 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**

|                                 | à 25°C       | à 0°C            |
|---------------------------------|--------------|------------------|
| Acide benzoïque<br>$C_7H_6CO_2$ | Peu soluble  | Très peu soluble |
| Ion benzoate<br>$C_7H_5O_2^-$   | Très soluble | Très soluble     |

$M(C_7H_6O_2) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $T_{\text{fusion}}(^{\circ}\text{C}) = 122^{\circ}\text{C}$

- Nocif en cas d'ingestion
- Irritant pour les yeux
- Éviter le contact avec la peau

**L'alcool benzylique :**

- Nocif par inhalation et par ingestion
- Conserver hors de la portée des enfants
- En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et consulter un ophtalmologiste

$M(C_7H_8O) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$   
Masse volumique :  $\rho = 1,04 \text{ g.mL}^{-1}$

**Le permanganate de potassium :**

- En milieu acide, l'ion permanganate  $MnO_4^-$  se réduit en ion manganèse  $Mn^{2+}$ . Malheureusement, une réaction parasite appelée « médiamutation » est susceptible de se produire entre les ions permanganate  $MnO_4^-$  en solution et les ions manganèse  $Mn^{2+}$ . Cette réaction produit du dioxyde de manganèse  $MnO_2$ , un solide brun très peu soluble dans l'eau.

- En milieu basique, l'ion permanganate  $MnO_4^-$  se réduit en dioxyde de manganèse  $MnO_2$ .

$M(KMnO_4) = 158 \text{ g.mol}^{-1}$

**Manipulation de l'acide chlorhydrique concentré :**

- L'acide chlorhydrique concentré est un liquide corrosif donc il faut le manipuler avec précaution (gants, lunettes et blouse de protection)
- La réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau est très exothermique (augmentation de température).
- Lors de l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse, il faut toujours ajouter l'acide dans l'eau et non l'inverse. L'ajout doit se faire très lentement.

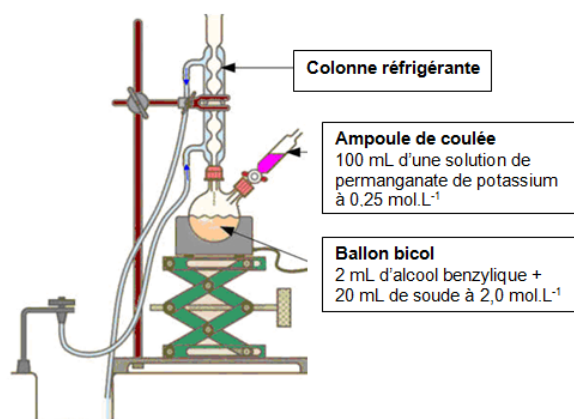


## Protocole expérimental

• L'oxydation de l'alcool benzylique est lente, un chauffage est nécessaire (chauffage à reflux). On effectue la synthèse en milieu basique, l'acide benzoïque est alors obtenu sous sa forme basique, à savoir l'ion benzoate de formule  $C_7H_5O_2^-$ . Les ions permanganate en milieu basique sont réduits en dioxyde de manganèse, solide marron de formule  $MnO_2$ .

On procède ensuite à la cristallisation de l'acide benzoïque, on purifie, on filtre puis on sèche le produit obtenu.

**La synthèse nécessite le port de gants et lunettes. Les produits sont très inflammables, évitez toute flamme ou étincelle.**



### Synthèse

- Placer dans un ballon de 250 mL :
  - 2,0 mL d'alcool benzylique
  - 20 mL de solution de soude à 2 mol.L<sup>-1</sup>
  - quelques grains de pierre ponce
- Disposer l'ensemble dans un montage de chauffage à reflux, et adapter une ampoule de coulée dans laquelle vous verserez 100 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration 0,25 mol.L<sup>-1</sup>
- 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
- Chauffer doucement (thermostat position 5-6) pendant environ 10 min, de manière à maintenir une ébullition douce, puis ajouter la solution de permanganate de potassium
- Constaté la formation du solide marron de dioxyde de manganèse. Continuer encore de chauffer pendant environ 20 minutes

- Lorsque la réaction est terminée, au bout d'environ 30 min, arrêter le chauffage ; laisser refroidir, en maintenant le réfrigérant en service.
- Afin de faire réagir les ions  $MnO_4^-$  en excès, introduire, par le haut du réfrigérant quelques gouttes d'éthanol à 95° jusqu'à disparition de la teinte violacée.
- Baisser le support et retirer le chauffe-ballon, puis après quelques minutes passer le ballon sous un filet d'eau froide.
- Filtrer sur Büchner le mélange obtenu. On récupère le filtrat incolore dans un erlenmeyer

### Précipitation 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 à 2 mol.L<sup>-1</sup> : 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 sous vide sur Büchner puis laver les cristaux avec un minimum d'eau glacée. Essorer.

## Recristallisation

- Dissoudre l'acide benzoïque avec un peu d'eau chaude.
- Recristalliser l'acide, en refroidissant le mélange
- Filtrer sous vide sur Büchner puis laver les cristaux avec un minimum d'eau glacée. Essorer.

## Identification de l'acide benzoïque

- Déterminer son point de fusion sur banc Köfler (si l'acide benzoïque est sec et pur on doit retrouver la valeur théorique)

## Quelques questions

### Sur la synthèse de l'ion benzoate

→ A quelles familles appartient l'alcool benzylique et l'acide benzoïque ? Justifier en entourant dans leurs formules topologiques le groupe fonctionnel caractéristique.

→ Quel est le rôle de la pierre ponce ? Que risque-t-il de se passer si on oublie d'en mettre en début de réaction ?

→ Pourquoi ne faut-il pas arrêter le réfrigérant tout de suite après la fin du chauffage ?

• L'oxydation de l'alcool benzylique  $C_7H_8O$  par l'ion permanganate  $MnO_4^-$  conduit à la formation de l'ion benzoate  $C_7H_5O_2^-$  selon la réaction :



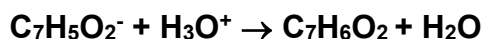
→ Calculer les quantités de matières d'alcool benzylique et d'ions permanganate introduites dans le ballon ; à l'aide d'un tableau, déterminer le réactif limitant de la réaction.

→ Calculer la quantité d'ions benzoate formée par la réaction

→ Quel solide est éliminé lors de la 1<sup>ère</sup> filtration sur Buchner ? Que contient le filtrat ?

### Sur la précipitation de l'acide benzoïque

• Lorsque l'on rajoute de l'acide dans le filtrat, l'ion benzoate  $C_7H_5O_2^-$  se transforme en acide benzoïque  $C_7H_6O_2$  grâce aux ions  $H_3O^+$  apportés par l'acide chlorhydrique selon la réaction :



(On admettra que la quantité de matière d'acide benzoïque produite est égale à la quantité de matière d'ions benzoate formé par la réaction de synthèse)

→ Pourquoi lave-t-on l'acide benzoïque à l'eau glacée ?

→ Quelle masse d'acide benzoïque peut-on espérer obtenir en supposant la réaction totale ?

### Sur la recristallisation de l'acide benzoïque

→ A quoi sert cette étape ? Que se passe-t-il lors de cette étape ?

### Sur l'identification de l'acide benzoïque

→ Quelle est la température de fusion du produit synthétisé ? Que peut-on en déduire ?