

TP de chimie de synthèse n°2 : synthèse d'un conservateur, l'acide benzoïque

Document 1 : les conservateurs

Les conservateurs sont des substances repérées par un code européen commençant par E 2....:

Exemples: E 210 acide benzoïque C_6H_5COOH
E 211 benzoate de sodium C_6H_5COONa
E 212 benzoate de potassium C_6H_5COOK

Les conservateurs ci-dessus sont présents dans la plupart des sodas "light".

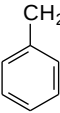
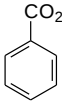
Les conservateurs sont des fongicides qui ont pour action d'inhiber ou de ralentir les mécanismes d'altération de la qualité d'un aliment provoquée par des microorganismes. On distingue les conservateurs:

- d'origine minérale: nitrates et nitrites ($NaNO_3$ E 251, $NaNO_2$ E 250 ...) utilisés en charcuterie
oxydes de soufre (SO_2 E 220, Na_2SO_3 E 221...) utilisés pour la conservation des vins
dioxyde de carbone (CO_2 E 290) utilisé dans les boissons gazeuses.

- d'origine organique: acides formique (E 236), acide ascorbique (E 300), acide acétique (E 260), diphényl (E 230), orthophénylphénol (E 231)... utilisés pour la conservation des viandes, agrumes, confitures, boissons...

Document 2 : synthèse du TP

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^- .

Nom	Alcool benzylique (un des réactifs)	Acide benzoïque (le produit désiré)
Formule	CH_2OH  ou $C_6H_5-CH_2OH$	CO_2H  ou $C_6H_5-CO_2H$

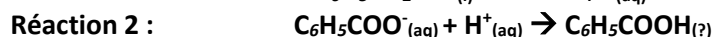
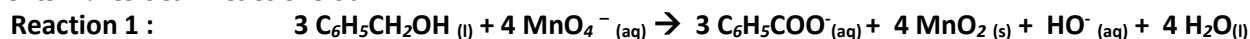
L'oxydation de l'alcool benzylique est lente, un chauffage est nécessaire (chauffage à reflux). On effectue la synthèse en milieu basique, l'acide benzoïque est alors obtenu sous sa forme basique, à savoir l'ion benzoate de formule $C_6H_5CO_2^-$. Les ions permanganate en milieu basique sont réduits en dioxyde de manganèse, solide marron de formule MnO_2 .

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

Document 3 : espèces du TP

Acide benzoïque :	- solide blanc d'aspect soyeux quand il est pur - température de fusion = 122 °C - solubilité dans l'eau : 1,7 g.L ⁻¹ à 0°C ; 2,1g.L ⁻¹ à 10°C ; 3,4 g.L ⁻¹ à 35 °C et 68 g.L ⁻¹ à 95°C (qu'est-ce que la solubilité ?... Vous en aurez besoin pour l'une des questions)
Ion benzoate :	très soluble dans l'eau : 400 g.L ⁻¹ à 20 °C
Ion permanganate	De couleur rose violacée
Dioxyde de manganèse	Solide brun quand il est pur Très mauvaise solubilité dans l'eau
Alcool benzylique	liquide de masse molaire $M_{alcool} = 108,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et de densité $d_{alcool} = 1,045$

Documents 4 : les deux réactions du TP



III Protocole

Introduire dans un ballon de 250 mL :

- Quelques grains de pierre ponce (ou billes de verre) ;
- Précisément $V_1 = 2,00 \text{ mL}$ d'alcool benzylique (sous hotte) ;
- Environ 10 mL de solution de soude ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) à 2 mol.L^{-1} ce qui permet de rendre le milieu basique ;
- Un volume $V_{perm} = V_2/2$ d'une solution de permanganate de potassium ($K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$) de concentration $c = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ en permanganate de potassium, V_2 étant le volume qui correspondrait à celui permettant aux ions permanganate d'être introduits en proportion stoechiométrique avec l'alcool benzylique (déterminer V_2 puis V_{perm}). Comme $V_{perm} < V_2$, le réactif limitant sera et le réactif en excès sera..... Déterminer V_2 puis V_{perm} avant le TP (voir exploitation)

Préparation du montage à reflux

- Baisser le chauffe-ballon, fixer le ballon sous le réfrigérant avec une pince
- Adapter le réfrigérant à boules sur le ballon et lancer la circulation d'eau du **BAS** vers le **HAUT**;
- Elever le chauffe-ballon sous le ballon à l'aide de l'élévateur (L'élévateur doit être en position plutôt haute, de façon à pouvoir baisser le ballon si la réaction s'emballe).

Chauffer **légèrement** le mélange pendant une vingtaine de minutes (thermostat 4). La réaction a alors lieu. **En attendant, passer à l'étape d'identification (voir plu bas)** puis revenir au point suivant :

Descendre le chauffe-ballon et couper le chauffage, tout en maintenant la circulation d'eau quelques minutes.

Refroidir le mélange contenu dans le ballon sous un filet d'eau froide (à l'extérieur, rapidement) ;

Élimination du dioxyde de manganèse :

- Ajouter à la pipette pasteur jetable quelques mL d'éthanol afin d'éliminer les ions permanganate qui resteraient encore en solution.
- Filtrer sur Büchner le mélange obtenu ;
- Rincer le résidu solide à l'aide de quelques mL d'eau dans le büchner.
- **Récupérer le filtrat** dans un bécher de 200 mL environ.

Cristallisation de l'acide benzoïque :

- Placer le bécher contenant le filtrat dans un bain eau-glace (cristallisateur rempli de glace et d'eau du robinet glacée) ;
- Ajouter doucement, à l'aide d'une éprouvette, en remuant avec un agitateur en verre, de préférence sous hotte, environ 10 mL de solution d'acide chlorhydrique ($H^+(aq) + Cl^-(aq)$) à 6 mol.L^{-1} , observer la cristallisation de l'acide benzoïque correspondant à la réaction 2 (H^+ est alors en excès pour la réaction 2) ;

Récupération de l'acide benzoïque :

- Filtrer sous vide sur Büchner ;
- Laver à l'eau froide, puis laisser essorer 20 secondes.
- Recueillir les cristaux dans un verre de montre ou boîte de pétri **PREALABLEMENT PESE(E)**.
- Mettre à l'étuve (si le temps le permet) et attendre jusqu'à 5 mn avant la fin du TP.
- Peser à nouveau le verre de montre ou la boîte avec le produit sec pour évaluer le rendement de la synthèse.

Identification (à réaliser donc pendant les 20 minutes de réaction 1) :

Placer dans 3 petits tubes (tubes à hémolyse), 1 mL environ d'éluant de CCM déjà préparé (mélange d'acétone et de cyclohexane 7/4) puis dissoudre dans chacune de ces 3 cavités une pointe de spatule ou quelques gouttes de :

- Acide benzoïque vendu dans le commerce qui sera la référence (tube 1) ;
- Alcool benzylique de départ (tube 2).
- Produit synthétisé (celui des années précédentes pour ne pas perdre de temps) (tube 3) ;

Réaliser la chromatographie sur couche mince, sur la même plaque de silice, des trois solutions ainsi préparées avec trois dépôts bien identifiants 1, 2, 3 (utiliser des capillaires, un seul dépôt à chaque fois) et l'éluant dans la cuve (10 mL environ, à vérifier). Attention à laisser l'élution se faire sans aucune perturbation (cuve isolée de tout, sans rien bouger) Laisser sécher puis révéler sous UV. Coller votre plaque sur votre compte-rendu.

IV Exploitation

1) La réaction d'oxydation (réaction 1)

a) (*) Déterminer la quantité initiale d'alcool benzylique. Trouver le volume V_2 de solution de permanganate de potassium (de concentration $c = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$) qu'il faudrait utiliser afin que les deux réactifs soient introduits en quantité stoechiométrique. Montrer en particulier que $V_2 = (4 \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot d_{\text{alcool}} \cdot V_1) / (3 \cdot M_{\text{alcool}} \cdot c)$. En déduire alors le volume réellement introduit V_{perm} de solution de permanganate de potassium (rappel $V_{\text{perm}} = V_2/2$). Qui est alors le réactif limitant ?

b) (*) Faire un tableau d'avancement de la réaction (deux états : EI et EF) et déterminer la quantité d'ion benzoate attendue théorique.

c) (*) A quoi sert le montage à reflux ? Faire un schéma complet et légendé de ce montage (voir fiche petit livret).

d) A quoi sert la pierre ponce (ou billes de verre) ?

2) La première filtration sur büchner

A quoi sert cette première filtration ?

3) La réaction 2

a) (*) Réécrire la réaction 2 avec l'indice de l'acide benzoïque qui manque en justifiant cet indice avec certaines données fournies au début du TP et les conditions expérimentales de cette étape.

b) Si la réaction 1 avait eu lieu en milieu acide, on aurait finalement eu comme produits l'acide benzoïque et le dioxyde de manganèse. Quel aurait été le problème rencontré ?

c) (*) Après la réaction 2, quelle quantité théorique d'acide benzoïque est attendue ? Justifier bien proprement.

4) La deuxième filtration sur büchner

A quoi sert cette deuxième filtration ?

5) Etuve

A quoi sert le passage dans l'étuve ?

A partir de la masse de produit obtenu, déterminer la quantité de matière correspondante et calculer le rendement de synthèse.

6) Identification

Coller la plaque sur le compte-rendu, déterminer les rapports frontaux proprement et analyser le chromatogramme obtenu en concluant.