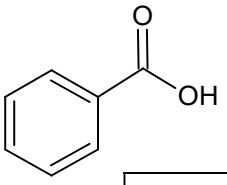
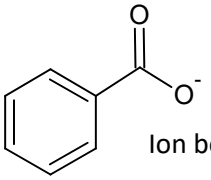
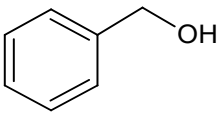


Acide benzoïque



Ion benzoate

Alcool benzylique



Synthèse d'un acide carboxylique : l'acide benzoïque

Doc n°1 : **L'acide benzoïque** C_6H_5COOH et l'ion benzoate $C_6H_5COO^-$ sont utilisés dans l'industrie comme conservateurs alimentaires pour leurs propriétés fongicides et antibactériennes. L'acide benzoïque est présent en particulier dans de nombreuses boissons gazeuses « light », sous le code E 210. Ses effets sur l'organisme sont mal connus. Il est possible qu'il se fixe sur les protéines, comme beaucoup de composés comportant un noyau benzoïque. Certains toxicologues le considèrent donc comme suspect. En effet, sa fiche de données de sécurité indique les mentions de danger H302 (nocif en cas d'ingestion) et H319 (provoque une sérieuse irritation des yeux).

L'acide benzoïque est produit industriellement par oxydation du toluène par le dioxygène en phase gazeuse, en présence de catalyseurs.

Doc n°2 Définition A/B

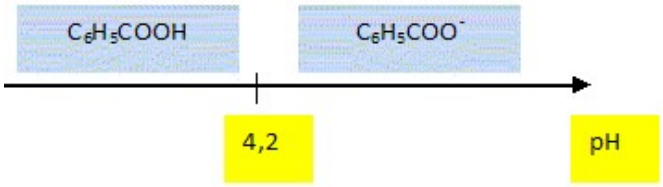
Un **acide** (AH) est une espèce chimique capable de **céder** un ion hydrogène $H^+_{(aq)}$ **:**

$$AH = A^- + H^+$$

A^- est sa base conjuguée. L'acide et sa base forment un couple acide/base.
Une **base** (A^-) est une espèce chimique capable de **capter** un ion hydrogène $H^+_{(aq)}$ **:**

$$A^- + H^+ = AH$$

Ainsi lorsque l'on dissout un acide dans l'eau, il libère des ions hydrogène et rend le milieu acide et si on dissout une base dans l'eau, celle-ci capte les ions hydrogènes et rend le milieu basique.



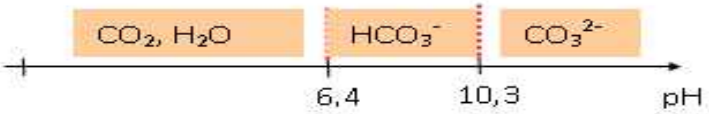
L'acide benzoïque (AH) et l'ion benzoate **(**A^-) constituent un couple **acide/base.**

L'acide benzoïque est dit « faible » : dans une solution aqueuse il réagit avec l'eau et selon le pH de la solution la forme acide ou basique prédomine

Doc n°3 : les autres couples A/B

L'ion carbonate $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ est la base du couple $HCO_3^-{}_{(aq)}/CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ où $HCO_3^-{}_{(aq)}$ est l'acide.

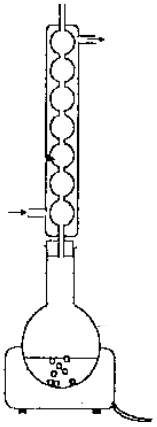
Mais $HCO_3^-{}_{(aq)}$ est aussi la base du couple : $CO_{2(aq)}/HCO_3^-{}_{(aq)}$. Selon le pH de la solution l'une ou l'autre forme prédomine :



S'il y a trop de dioxyde de carbone dissout, la solution est saturée et le gaz s'échappe sous forme de bulle de gaz.

Doc n°4 : Le chauffage à reflux :

Le chauffage à reflux est un montage courant en chimie organique. Les réactions en chimie organique sont souvent lentes, d'où la nécessité de chauffer. La température est un facteur cinétique ; elle permet d'augmenter la vitesse de la transformation.



Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par recondensation des vapeurs. Dans le ballon, du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant à boules. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant. Ainsi au contact des parois, les vapeurs refroidissent et se condensent sous forme de gouttelettes qui finissent par retomber dans le ballon.

Fermer le ballon pourrait également éviter de perdre de la matière, mais il y aurait dans ce cas un risque important de surpression. Le montage à reflux étant ouvert à son extrémité supérieure, il permet de travailler à pression constante (la pression atmosphérique).

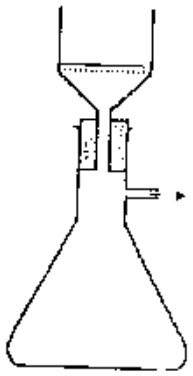
Aspects pratiques :

Le support élévateur est là par sécurité pour permettre de séparer rapidement le système de chauffage du ballon dans le cas où la réaction s'emballerait. Il faut donc prendre soin de placer le système de chauffage à une hauteur suffisante.

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 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 et homogénéiser la solution, il est conseillé d'utiliser des billes de verre (ou grains de pierre ponce) dans le ballon pour agiter, perturber le milieu en permanence et éviter ce retard à l'ébullition.

Doc n°5 : La filtration Büchner

Egalement appelé filtration sous pression réduite, permet de séparer rapidement un solide et un liquide. Elle permet par ailleurs de sécher partiellement le solide. En effet, en s'écoulant dans le tuyau vertical en plastique, l'eau du robinet crée une dépression dans le tuyau horizontal, et donc dans la fiole. Ceci permet d'accélérer le passage du liquide de l'entonnoir dans la fiole à vide. Une fois le liquide écoulé, on casse le vide en débranchant le tuyau, puis on ferme le robinet d'eau et on récupère le solide à l'aide d'une spatule.



Aspects pratiques :

Le fond plat perforé du Büchner est recouvert d'un papier filtre qu'il faut humidifier avec le solvant du mélange.
Si on souhaite récupérer le filtrat, on verse la solution en la faisant couler le long d'un agitateur en verre.
Si on souhaite récupérer le solide, après avoir agité la solution, on la verse rapidement sur le filtre tout en triturant le solide avec une tige en verre, en veillant à ne pas percer le filtre.

Données :

	M ($g.mol^{-1}$)	T_{fusion} (°C)	$T_{ébullition}$ (°C)	Solubilité dans l'eau	S autres solvants
Acide benzoïque	122	122	249	68 $g.L^{-1}$ à 95°C 3,4 $g.L^{-1}$ à 20°C	Soluble dans l'éthanol et l'éther
Benzoate de sodium	144			Très Soluble	
Alcool benzilique (d=1,04)	108		205		

M_{KMnO4}=158$g.mol^{-1}$

L'ion permanganate : $MnO_4^-{}_{(aq)}$

- Il donne une couleur violette aux solutions aqueuses.

- En milieu acide, l'ion permanganate se réduit en ion manganèse Mn^{2+} (incolore). Couple ($Mn0_4^-{}_{(aq)}/Mn^{2+}{}_{(aq)}$)

- En milieu basique, l'ion permanganate se réduit en dioxyde de manganèse MnO_2.(solide brun très peu soluble)

I : Synthèse de l'acide benzoïque

L'oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque par l'ion permanganate en milieu basique. L'oxydation est réalisée en milieu basique afin que la réduction du permanganate donne lieu à du dioxyde de permanganate qui est un solide qui pourra être facilement séparé du mélange réactionnel par filtration.

Protocole expérimental pour la synthèse

- Verser dans le ballon (contenu de l'ensemble des deux ballons) : 500 mL d'eau, 10 g de carbonate de sodium $Na_2CO_{3(s)}$, 22,5 g de permanganate de potassium $KMnO_{4(s)}$.
- Ajouter goutte à goutte, tout en agitant, 10,0 mL d'alcool benzylique.
- Ajouter de la pierre ponce.
- Chauffer à reflux pendant 20 minutes environ.
- Lorsqu'on arrête le chauffage, maintenir la circulation d'eau.
- S'il y a des ions permanganate en excès, la solution dans le ballon est violacée ; on peut réduire ces ions en ajoutant de l'éthanol. Ajouter 100 mL d'éthanol dans le ballon et agiter.
- Refroidir le ballon à l'air, puis sous l'eau du robinet.

- Lors de cette synthèse, les couples oxydant / réducteur mis en jeu sont :

$$MnO_4^-/MnO_2 \text{ et } C_6H_5COO^-/C_6H_5CH_2OH$$

Ecrire l'équation bilan de la réaction en milieu basique.

II : **Isolement de l'acide benzoïque**

- Prélever une partie du mélange réactionnel : le filtrer sur Büchner pour récupérer le filtrat dans lequel l'ion benzoate est dissous. Le filtrat doit être limpide et quasi incolore.

1. Préciser ce que contiennent le filtrat et le résidu.
2. Mesurer le pH du filtrat, quel est l'intérêt de travailler avec ce pH ?

- Placer le filtrat obtenu dans de la glace pilée. Y verser 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, en utilisant des gants et des lunettes. Mesurer le pH.

3. Qu'observe-t-on ?
4. Quels sont les produits formés ? Justifier.
5. Quel est l'intérêt de la glace ?

- Après avoir attendu quelques minutes, filtrer le mélange sur Büchner en rinçant le solide à l'eau glacée.

6. Quel composant veut-on récupérer ? Quel est l'avantage de filtrer sur Büchner dans ce cas-là ?
7. Pourquoi rince-t-on le produit ? Pourquoi à l'eau glacée ?

- Récupérer ensuite le solide dans le bécher commun à toute la classe pour qu'il soit séché à l'étuve.

8. Proposer une température pour le séchage à l'étuve en justifiant.
9. Comment pourrait-on déterminer à quel moment le produit est sec.

III : Caractérisation de l'espèce synthétisée :

Proposer deux techniques expérimentales afin de vérifier la pureté du produit synthétisé.

a. **Mesure du point de fusion :**

A l'aide d'un banc Köfler, relever le point de fusion des cristaux obtenus. Comparer avec la valeur théorique.

b. **Chromatographie sur couche mince (CCM) :**

- Prélever quelques cristaux, les dissoudre dans 2 mL d'éther ; on obtient la solution S_3.
- Placer l'éluant au fond de la cuve à chromatographie et fermer la cuve.
- Tracer une ligne de dépôt sur la plaque de silice et effectuer 3 dépôts à partir des solutions suivantes : S_1. Alcool benzylique dans de l'éther (produit de référence) ; S_2 acide benzoïque dans l'éther (produit de référence) ; S_3 cristaux obtenus dissous dans de l'éther (*Vérifier la qualité de vos dépôts à l'aide de la lampe UV*).
- Placer la plaque dans l'éluant sans faire de vagues !
- Après élution, sécher la plaque et observer sous une lampe UV, entourer avec soin les taches obtenues. *Coller votre chromatographie sur votre compte rendu.*

1. Calculer le rapport frontal de l'acide benzoïque dans cet éluant.
2. Les cristaux obtenus sont-ils purs ? Argumenter.
3. L'interprétation de votre chromatogramme est-il en accord avec la mesure du point de fusion ? Expliquer.

IV : Rendement de la synthèse :

1. Quelle est la masse d'acide benzoïque théoriquement attendue ?
2. Si l'on obtient expérimentalement une masse d'acide benzoïque égale à 20 g, quelles sont les hypothèses que vous pourriez lui formuler ? Pour chaque hypothèse, proposer ensuite la démarche expérimentale afin de vérifier cette hypothèse.

➢ *Donner la définition, puis calculer le rendement de la synthèse en pourcentage.*