

Travail d'autocorrection :

TP 10 : Démarche expérimentale , synthèse d'un conservateur, le benzoate de sodium

Autocorrection :

Corriger la copie d'un de vos camarades et noter :

<u>Très bien (TB)</u>	<u>Bien (B)</u>	<u>Assez Bien (AB)</u>	<u>Revoir (R)</u>
La question est parfaitement répondue	Quelques erreurs dans la réponse à la question	Beaucoup d'imprécisions mais l'idée est là dans le raisonnement	La réponse est fauss ou n'est pas du tout clair ou non traité

Mettre une notation sur la copie : A,B,C ou D

Binôme :

[illegible]

TP 10 : Démarche expérimentale sur le benzoate de sodium

Elements de correction

Capacités expérimentales travaillées :

- Conduire des synthèses, des purifications, des caractérisations et des analyses de la pureté de produits à l'aide de protocoles donnés
- Choisir la verrerie adaptée à la transformation réalisée et aux conditions opératoires mises en œuvre. Réaliser le ou les montages appropriés et en expliquer le principe et l'intérêt.
- Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies. Élaborer et mettre en œuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
- Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour l'identification d'un produit.
- À partir d'une mesure appropriée, déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.

Le benzoate de sodium PhCO_2Na est un additif couramment employé dans l'industrie agro-alimentaire, sous l'appellation codée E211.



Il en existe de nombreuses voies de synthèse tant à l'échelle industrielle qu'au laboratoire.

But du TP : Etudier une voie de synthèse du benzoate de sodium à partir d'un ester, le benzoate d'éthyle PhCO_2Et .

Objectifs : Synthétiser, identifier et purifier le benzoate de sodium.

Produits mis à disposition :

- Benzoate d'éthyle pur
- Solution d'acide chlorhydrique à environ 4 mol/L
- Solution de soude à environ 4 mol/L
- Ethanol, diéther
- Acétone
- Cyclohexane

Document 1 : Mention(s) de danger du benzoate d'éthyle PhCO_2Et



H315 : Provoque une irritation cutanée

H 319 : Provoque une sévère irritation des yeux

Document 2 : Mention(s) de danger de la soude et de l'acide chlorhydrique.



H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves

Document 3 : Mention(s) de danger du benzoate de sodium PhCO_2Na . 

H319 : Provoque une sévère irritation des yeux

Document 4 : Mentions de danger de l'acide benzoïque PhCO_2H .



H318 : Provoque des lésions oculaires graves

H372 : Risque avéré d'effets graves pour les organes (poumons) à la suite d'exposition prolongée (en cas d'inhalation).

Document 5 : informations utiles sur les produits chimiques utilisés

Produits chimiques	Formule brute	M (g/mol)	Tfus (°C)	Teb (°C)	Densité
<i>Benzoate d'éthyle</i>	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150,18	-34	212	1,045
<i>Benzoate de sodium</i>	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$	144,11	300		
<i>Acide benzoïque</i>	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	122		

Constante d'acidité de l'acide benzoïque à 25°C : pK_A ($\text{PhCOOH}/\text{PhCOO}^-$) = 4,2

Hydrosolubilité de l'acide benzoïque 3 g/L.

Document 6 : Propriétés physico-chimiques de différents solvants

Solvant	Eau	Dichlorométhane	Ethanol	Diéthyléther	
Solubilité de l'acide benzoïque	moyenne à chaud, faible à froid	moyenne	bonne à chaud, faible à froid	bonne	
Solubilité benzoate d'éthyle	très faible	soluble	soluble	soluble	
Densité	1,0	1,3	0,8	0,6	
Miscibilité à l'eau	-	Non miscible	miscible	Non miscible	
Pictogramme					

Document 7 : Premières étapes de la synthèse

- Dans un ballon sous agitation magnétique, introduire 5 mL de benzoate d'éthyle, puis 20 mL d'une solution de soude à 4 mol/L.
- Adapter un réfrigérant à boule puis porter au reflux durant 30 minutes, jusqu'à ce que la phase organique surnageante ait disparue
- Arrêter alors le chauffage, laisser redescendre à température ambiante.

Travail préparatoire :

1. Écrire l'équation-bilan modélisant cette transformation chimique. [REA]



2. Proposer un mécanisme pour cette transformation.

Mécanisme de saponification (cf cours O_2)

- bien comprendre pourquoi on n'a pas prototropie

3. Pourquoi faut-il agiter le mélange réactionnel au cours de la transformation. Pourquoi le mélange réactionnel est-il chauffé ? [ANA]

L'agitation permet la rencontre des réactifs qui sont initialement dans 2 phases non miscibles.

On chauffe pour des raisons cinétiques et non pour des raisons thermodynamiques car la réaction est athermique. Sinon elle ne serait pas assez rapide.

4. Interpréter la disparition de la phase organique. [ANA]

La phase organique contient uniquement le benzoate d'éthyle qui réagit au fur et à mesure pour donner place à l'anion benzoate, soluble dans l'eau et qui est donc en phase aqueuse. Au fur et à mesure de la consommation du benzoate d'éthyle, on a donc une disparition progressive de la phase organique.

Dans le mécanisme de la saponification, la réaction A/B étant quasi totale, elle tire l'équilibre dans le sens de la formation des produits, c'est pourquoi la réaction est fortement déplacée et la phase organique n'est plus présente en fin de réaction.

5. Que contient le mélange réactionnel en fin de réaction ? Quelles sont les impuretés éventuellement présentes ? [ANA, REA]

Vérifions les quantités de matière insérées initialement :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V}$$

$$n_{\text{benzoate d'éthyle}} = \frac{\rho V}{M} = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M} = \frac{1.045 \cdot 10^3 \cdot 5.0 \cdot 10^{-3}}{1.5018 \cdot 10^2} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HO}^-} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

S'il y a disparition de la phase organique, on peut faire l'hypothèse d'une réaction totale.

En fin de réaction, le mélange réactionnel contient :

- Soude (qui a été insérée en excès, il en reste $4.5 \cdot 10^{-2}$ mol)
- Benzoate de sodium ($3.5 \cdot 10^{-2}$ mol)
- Ethanol ($3.5 \cdot 10^{-2}$ mol)
- Ions Na^+ ($8.0 \cdot 10^{-2}$ mol)

6. Proposer un moyen d'isoler l'acide benzoïque du mélange réactionnel. [ANA]

On sait que le benzoate d'éthyle est peu soluble dans l'eau et dans l'éthanol à froid. On va donc rajouter de l'acide chlorhydrique pour obtenir l'acide benzoïque et mettre la solution à froid afin qu'il précipite. L'acide chlorhydrique permet donc de protoner le benzoate de sodium. Il doit de plus être inséré jusqu'à ce que la concentration en acide benzoïque soit largement supérieure à celle en benzoate de sodium dans la solution ($\text{pH} < \text{pKa} - 1$).

7. Remplir les éléments de l'organigramme [ANA]

Fait en classe

Travail pratique

Travail pratique

1ere séance :

1. Traitement du brut réactionnel

Compte tenu du faible nombre de büchner ainsi que du nombre limité de place sous la hotte, nous allons réaliser deux groupes qui vont travailler en parallèle. Nous ferons une interversions des groupes lors de la phase suivante :

Groupe A :

- Mettre en œuvre le protocole proposé dans le travail préparatoire afin d'isoler l'acide benzoïque.
- Mettre le produit isolé sous aluminium. Il sera inséré dans l'étuve par la suite

Groupe B

- Réaliser une plaque CCM du brut pour discuter de sa pureté. On rappelle qu'il faut diluer les échantillons dans l'éluant avant de les déposer. Éluant utilisé : cyclohexane/acétone 2/1.
- Réaliser si vous avez le temps, une température de fusion du produit considéré.

1. Faire un schéma de la plaque CCM obtenue. Justifier qualitativement les rapports frontaux des différents composés. [REA]

Dans le schéma que vous avez réalisé, il faut qu'il soit légendé :

- Ligne de dépôt
- Front du solvant
- Les tâches des produits

Aucune plaque CCM ne doit être présente dans le compte rendu => uniquement des schémas

Vous devez avoir calculé le rapport frontal pour chacune des espèces.

Explication des résultats obtenus :

Le rapport frontal du benzoate d'éthyle est plus élevé que celui de l'acide benzoïque. Ce dernier effectue davantage de liaisons hydrogènes avec la silice de la plaque CCM et est donc plus retenu. En revanche, le benzoate d'éthyle a plus d'affinités avec le solvant car il est moins polaire et est donc moins retenu.

2. L'acide benzoïque est-il pur ? [VAL]

Suivant les CCM effectués (et donc les synthèses obtenus), le résultat peut différer.

Si le produit présente deux taches, une au niveau de l'ester et une au niveau de l'acide carboxylique commercial, alors, le produit obtenu n'est pas pur.

Si le produit ne présente qu'une seule tache, au niveau de l'acide carboxylique commercial, alors le produit obtenu est pur.

Optionnel : S'entraîner à réaliser un montage à reflux

- Réflexion préalable : Quelles sont les erreurs à éviter lorsqu'on réalise un montage à reflux ?
- Réaliser le montage à reflux

En fin de séance :

- S'autoévaluer (demander la feuille d'autoévaluation au professeur)

2eme séance :

1. Intervertir les groupes A et B de la première séance
2. Purification de l'acide benzoïque par recristallisation
 - Proposer un protocole pour purifier l'acide benzoïque

Optionnel en fonction du temps : Réaliser une CCM pour s'assurer de la pureté du produit

3. Calculer le rendement de cette synthèse. [REA]

A partir de la masse mesurée après recristallisation, il est possible de déterminer la quantité de matière et d'en déduire le rendement.

$$r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{max théorique}}} = \frac{\frac{m_{\text{obtenu}}}{M_{\text{acide benzoïque}}}}{\frac{M_{\text{acide benzoïque}}}{n_{\text{max théorique}}}}$$

Comme le benzoate d'éthyle est le réactif limitant de la synthèse (cf question 5) :

$$r = \frac{m_{\text{obtenu}}}{M_{\text{acide benzoïque}} * n_{\text{benzoate d'éthyle}}}$$

(à calculer avec votre masse de produit obtenu)

Faire une interprétation du résultat obtenu.

Le compte rendu doit contenir également :

- Une interprétation du résultat du banc Köfler
- Une conclusion cohérente avec les résultats obtenus lors du TP

□ **A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour la synthèse du benzoate de sodium, comprenant la réponse à l'ensemble des questions.