

Objectifs :

- Savoir réaliser les opérations suivantes : chauffage à reflux, lavage et séchage d'une phase organique, recristallisation d'un solide.
- Savoir justifier les étapes d'un protocole.
- Comparer l'impact environnemental de deux procédés de synthèse

1. L'ACIDE BENZOIQUE

- L'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$ est un additif alimentaire. Il est utilisé comme conservateur car il a des propriétés fongicides, même à faible dose.
- Le code européen est : E 210 pour l'acide benzoïque
- L'acide benzoïque est présent dans certaines essences aromatiques naturelles comme le vétiver et le jasmin.

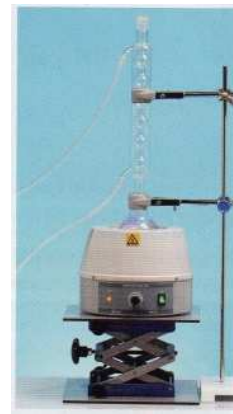
2. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE

- Pour ses usages agroalimentaires, il est obtenu par synthèse selon la réaction
 $2C_6H_5CH_3 + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_5COOH + 2H_2O$, en présence de catalyseurs comme le pentoxyde de vanadium.
- Le toluène $C_6H_5CH_3$ est introduit, en présence du catalyseur et d'air, dans le réacteur à 150 °C sous une pression de 2,5 bar.
- La solution toluénique, contenant l'acide benzoïque qui s'écoule à la base du réacteur, est purifiée du toluène qu'elle contient.
- La phase gazeuse, contenant le toluène excédentaire, de la vapeur d'eau et du diazote, est condensée puis partiellement recyclée : le toluène retourne à l'alimentation du réacteur.
- Selon la nature des réactifs et des solvants ou les conditions de réaction, une voie de synthèse est plus ou moins respectueuse de l'environnement et des opérateurs.
- On se propose d'évaluer l'impact environnemental de la synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire et de le comparer à celui de la synthèse industrielle.

3. SYNTHÈSE AU LABORATOIRE



attention attention attention attention attention
Pour manipuler, mettre obligatoirement des lunettes et des gants
Vérifier l'ébullition pour que la réaction ne s'emballe pas
attention attention attention attention attention



3.1. protocole expérimental

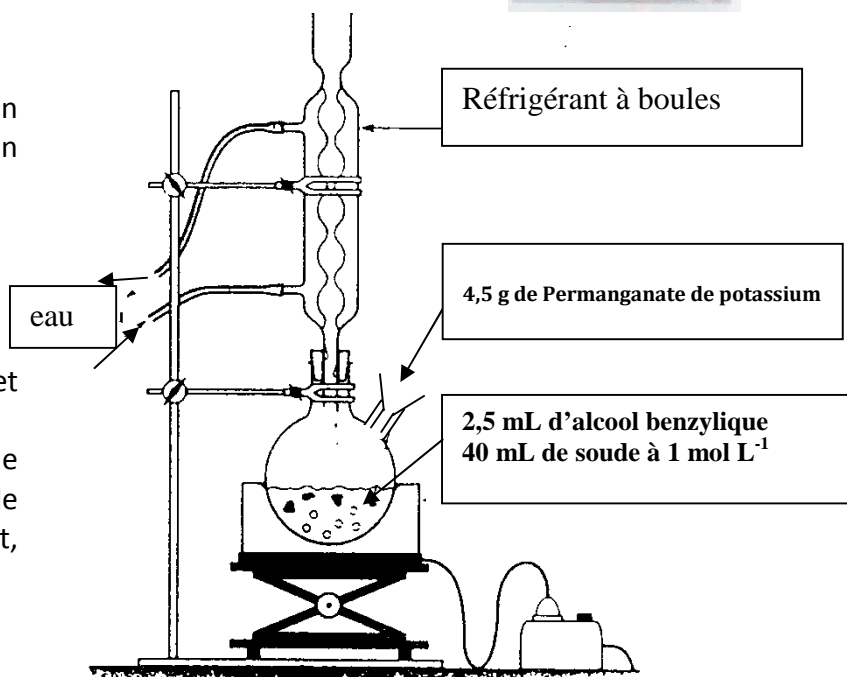
- Utiliser un ballon bicol, surmonté d'un réfrigérant vertical à boules et équipé d'un entonnoir

Introduire dans le ballon :

- 2,5 mL d'alcool benzylique ;
- 40 mL d'une solution de soude à 1 mol L⁻¹
- 1 barreau magnétique
- Mettre en marche la circulation d'eau et l'agitation magnétique
- Ajouter très progressivement 4,5 g de permanganate de potassium à l'aide de l'entonnoir. Un précipité marron apparaît, c'est du dioxyde de manganèse.

Remarques :

- Contrôler l'ajout de permanganate car la réaction est très exothermique
- Si l'ébullition du mélange est suffisante, il n'est pas besoin de chauffer à reflux
- On se place ici en défaut d'oxydant pour ne pas être gêné par le permanganate dans les opérations postérieures



Laisser la réaction se poursuivre pendant 10 minutes puis :

- Éteindre le chauffe-ballon
- Monter le ballon d'une dizaine de cm pour que le mélange réactionnel refroidisse.
- Après refroidissement, couper l'alimentation en eau du réfrigérant et le retirer.
- Filtrer le mélange obtenu sur Büchner. On obtient un filtrat limpide et incolore.
- Récupérer **le filtrat** dans un erlenmeyer et le placer dans la glace.
- Acidifier en ajoutant, progressivement, 30 mL d'acide chlorhydrique concentré à 6 mol L⁻¹ : un précipité blanc d'acide benzoïque se forme.
- Filtrer sous vide sur büchner ou frité, **en rajoutant un papier filtre circulaire**.
- Laver les cristaux à l'eau glacée

3.2. Recristallisation (si vous avez le temps)

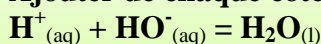
- Mettre les cristaux dans un petit bécher puis rajouter environ 2 mL d'éthanol à 90°
- Placer le bécher sur la plaque chauffante et chauffer doucement le mélange : le solide se redissout.
- Si cette redissolution n'est pas complète, ajouter progressivement au maximum 3 mL d'éthanol.
- Ajouter alors environ 15 mL d'eau distillée et laisser refroidir la solution lentement, sans l'agiter, d'abord à l'air, puis dans un bain eau glace : l'acide benzoïque recristallise.
- Filtrer les cristaux ainsi obtenus sous vide en les rinçant à l'eau glacée.
- Les récupérer entre deux morceaux de papier-filtre pour commencer à les sécher ;

4. EXPLOITATION ET COMPARAISON

- 1) Quelle est la classe de l'alcool benzylique de formule $C_6H_5-CH_2-OH$?
- 2) Quel est le rôle du réfrigérant à boules ? Comment appelle-t-on ce type de chauffage ? Quel est le rôle de la pierre ponce ?
- 3) a) Ecrire la demi équation électronique du couple redox $MnO_4^- (aq)/MnO_2(s)$ en **milieu acide** (c'est à dire utiliser H^+ pour équilibrer) avec les ions permanganate $MnO_4^- (aq)$ du côté gauche
- b) Ecrire la demi équation électronique précédente en **milieu basique**

Aide :

Ajouter de chaque côté de l'égalité $4.HO^- (aq)$, puis utiliser « l'astuce » suivante :

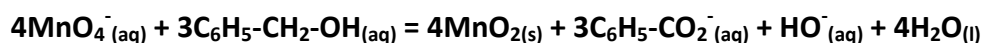


Faites vérifier l'équation par le prof

- c) Ecrire la demi équation électronique du couple redox $C_6H_5-CO_2^- (aq)/C_6H_5-CH_2-OH(aq)$ en milieu basique avec les ions $C_6H_5-CH_2-OH(aq)$ du côté gauche.

Faites vérifier l'équation par le prof

- d) Montrer que l'équation bilan de la réaction entre l'alcool benzylique $C_6H_5-CH_2-OH(aq)$ et les ions permanganate $MnO_4^- (aq)$ en milieu basique s'écrit :

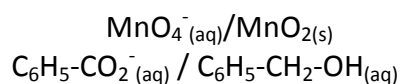


- 4) Quelle est l'espèce chimique éliminée lors de la première filtration ?
- 5) Consulter la fiche toxicologique des espèces chimiques utilisées et produites lors de cette synthèse.
- a) Selon vous, quel est leur impact environnemental ?
- b) Quelles sont celles qu'il convient d'éliminer ou de recycler ?
- 6) Du point de vue des douze principes de la chimie verte (voir données), quelles limites présente la synthèse de l'acide benzoïque en laboratoire ?
- 7) En quoi le procédé industriel est-il plus respectueux de ces principes que celui utilisé au laboratoire ?

DONNEES :**- Couples redox :**

Ion permanganate/ dioxyde de manganèse :

Ion benzoate / alcool benzylique :



Données.

Formules	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	KMnO_4
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	108	121	122	158
Solubilité dans l'eau	faible	grande	faible	grande
Solubilité dans le cyclohexane	grande	nulle	très faible	nulle

- 1 Éviter la production de résidus.
- 2 Maximiser les économies d'atomes et d'étapes.
- 3 Concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses.
- 4 Concevoir des produits chimiques moins toxiques.
- 5 Utiliser des solvants et des auxiliaires de synthèse non polluants.
- 6 Augmenter l'efficacité énergétique.
- 7 Utiliser des ressources renouvelables à la place des produits fossiles.
- 8 Éviter la production de dérivés chimiques.
- 9 Utiliser la catalyse de préférence aux procédés stœchiométriques.
- 10 Concevoir des produits (bio)dégradables.
- 11 Analyser en continu pour prévenir la pollution.
- 12 Développer une chimie fondamentalement plus préventive.

Fig. 1 Les 12 principes de la chimie verte.

Fiches toxicologique**Permanganate de potassium :**

Favorise l'inflammation des matières combustibles. Nocif en cas d'ingestion. Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Incombustible. Favorise la formation d'incendies. Conserver éloigné de substances combustibles

Alcool benzylique :

Nocif par inhalation et ingestion

Inflammable. Conserver éloigné de sources d'ignition. Les vapeurs sont plus lourdes que l'air, et peuvent donc se déplacer au niveau du sol. Peut former des mélanges explosifs avec l'air. En cas d'incendie, des vapeurs toxiques peuvent se former.

Dioxyde de manganèse :

En cas de manipulation et d'utilisation adéquate, aucun problème écologique n'est à craindre.

Agent chimique dangereux car nocif par inhalation et par ingestion

Hydroxyde de sodium :

En cas d'inhalation : brûlures des muqueuses.

En cas de contact avec la peau : provoque des brûlures.

En cas de contact avec les yeux : provoque des brûlures. Danger de perte de la vue !

En cas d'ingestion : irritation des muqueuses de la bouche, de la gorge, de l'œsophage et du tube digestif. Danger de perforation pour l'œsophage et l'estomac.

Acide chlorhydrique :

Provoque des brûlures. Irritant pour les voies respiratoires

Incombustible. En contact avec des métaux, de l'hydrogène gazeux peut se former (il existe un risque d'explosion).

Acide benzoïque et ion benzoate :

Suspecté, seul ou en association avec des colorants et additifs alimentaires d'avoir des effets sur la santé des enfants : l'hyperactivité