

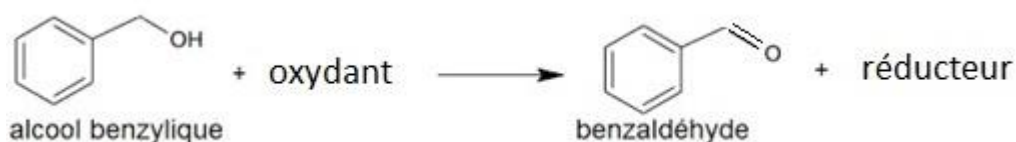
Objectifs :

- Mettre en œuvre un protocole de synthèse afin d'étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.
- Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.

Contexte : A pression et température normale, le benzaldéhyde est une espèce liquide incolore à odeur d'amande amère utilisée en pâtisserie, dans le kirsch fantaisie ou pour donner un goût d'amande amère.

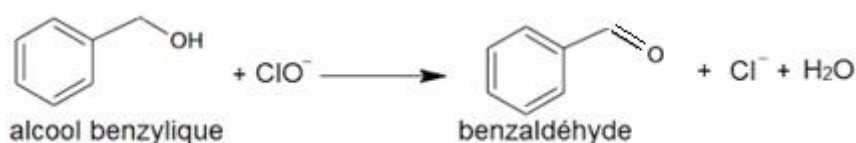
La production industrielle du benzaldéhyde se fait par oxydation de l'alcool benzylique. Le processus utilisé ne fait pas intervenir de catalyseur. L'oxydant pouvant être utilisé est, soit l'acide nitrique soit le dichromate de potassium ou encore l'anhydride chromique. Ces deux dernières espèces chimiques sont des composés du chrome, faisant partie des métaux lourds.

Voici dans les conditions décrites ci-dessus, l'équation modélisant la réaction ayant lieu :



Afin de réaliser la production de benzaldéhyde dans des conditions économiques optimales et sans utiliser d'acide nitrique ni de métaux lourds, des étudiants envisagent de faire réagir des ions hypochlorite ClO^- , présents dans l'eau de Javel, comme oxydant avec de l'alcool benzylique pour obtenir du benzaldéhyde.

Voici l'équation modélisant la réaction ayant lieu :



Problématique : Comment réaliser une synthèse écoresponsable ?

Document 1 : Présentation de l'étude comparative

Pour leur étude de faisabilité, les étudiants proposent de suivre l'évolution de la transformation par chromatographie sur couche mince (CCM), en prélevant des échantillons toutes les 5 ou 10 minutes sur des mélanges obtenus selon trois protocoles différents :

- le protocole n°1 : réalisé à température ambiante ;
- le protocole n°2 : réalisé à la température de 50 °C ;
- le protocole n° 3 : réalisé en présence d'un catalyseur.

Protocole à réaliser après lecture des documents, en utilisant des lunettes de protection

Vous êtes chargé(e) de réaliser le protocole n°3 :











- Préparer une plaque de CCM afin de pouvoir y déposer 6 échantillons ;
- Prélever sous la hotte 1,0 mL d'alcool benzylique à la pipette jaugée et les introduire dans un erlenmeyer.
- Prélever sous la hotte 25 mL d'éthanoate d'éthyle, à l'éprouvette graduée et les introduire dans l'erlenmeyer. L'éthanoate d'éthyle joue ici le rôle de solvant.
- Peser 0,6 g de bromure de tétrabutylammonium et l'introduire dans l'erlenmeyer.
- Adapter sur l'erlenmeyer, le réfrigérant à air et agiter quelques secondes le mélange.
- Effectuer dès que possible le premier dépôt sur la plaque de CCM, à l'aide du matériel adapté.
- Prélever 40 mL d'eau de Javel commerciale à l'éprouvette graduée, et les introduire dans l'erlenmeyer.
- Déclencher le chronomètre.
- Mettre sous agitation le mélange pendant 5 minutes puis stopper l'agitation.
- Attendre une quinzaine de secondes, enlever le réfrigérant à air, incliner l'erlenmeyer et effectuer le deuxième prélèvement dans la phase supérieure de l'erlenmeyer afin d'effectuer le second dépôt sur la plaque de CCM.
- Remettre sous agitation et effectuer les quatre autres dépôts en effectuant un nouveau prélèvement toutes les 5 minutes.
- Une fois les 6 dépôts effectués, procéder à l'élution de la plaque sous la hotte.
- Mettre fin à l'élution assez rapidement (dès que l'éluant a atteint les 2/3 de la hauteur de la plaque).
- Sécher puis révéler la plaque sous la lampe UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Document 2 : Rôle du catalyseur employé.










Le **bromure de tétrabutylammonium** est un catalyseur de transfert de phase.

Un catalyseur de transfert de phase est un catalyseur permettant de transférer une espèce chimique dans la phase où elle est insoluble et qui contient l'autre réactif. Sans ce catalyseur les réactifs ne pourraient pas se rencontrer facilement pour réagir.

Document 3 : Pictogrammes de sécurité et mentions de danger.

<p>Benzaldéhyde</p>  <p>Attention H302</p>	<p>Alcool benzylique</p>  <p>Attention H302 – H319 – H332</p>	<p>Eau de Javel 1% à 5%</p>  <p>Attention H315</p>	<p>Bromure de tétrabutylammonium</p>  <p>Attention H302</p>	<p>Ethanoate d'éthyle</p>  <p>Attention H225 – H319 – H336</p>
<p>Dichromate de potassium</p>   <p>Danger H272, H301, H312, H314, H317, H330, H334, H340, H350, H360FD, H372, H410.</p>	<p>Anhydride chromique</p>   <p>Danger H271, H301, H311, H314, H317, H330, H334, H340, H350, H361f, H372, H410.</p>	<p>Acide nitrique</p>  <p>Danger H272 - H314</p>		

Les pictogrammes de danger sont au nombre de neuf.

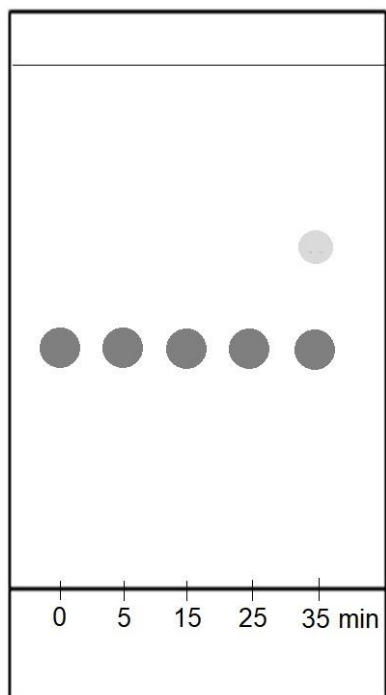
	Corrosif Brûlures de la peau et lésions oculaires graves		Nocif ou irritant par contact cutané, par ingestion, par inhalation		Toxique par contact cutané, par ingestion, par inhalation
	Danger pour la santé Risque CMR (cancérogène, muta- gène ou reprotoxique)		Inflammable ou extrêmement inflammable		Comburant Peut provoquer ou aggraver un incendie
	Gaz sous pression ou gaz réfrigéré ; peut exploser sous l'effet de la chaleur ou provoquer des brûlures cryogéniques		Explosif		Dangereux pour l'environnement

Document 4 : Les 12 principes de la chimie verte

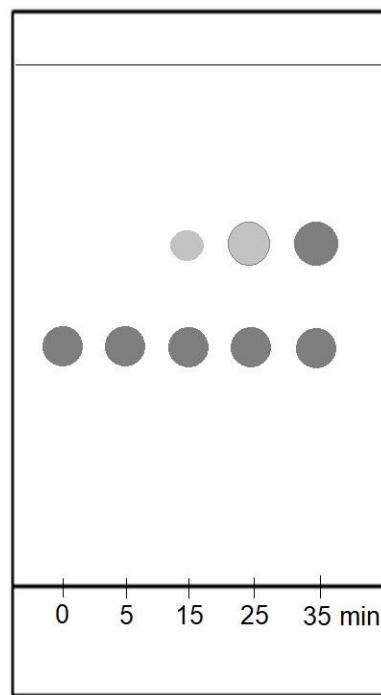
- ❶ Éviter la production de résidus.
- ❷ Maximiser les économies d'atomes et d'étapes.
- ❸ Concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses.
- ❹ Concevoir des produits chimiques moins toxiques.
- ❺ Utiliser des solvants et des auxiliaires de synthèse non polluants.
- ❻ Augmenter l'efficacité énergétique.
- ❼ Utiliser des ressources renouvelables à la place des produits fossiles.
- ❽ Éviter la production de dérivés chimiques.
- ❾ Utiliser la catalyse de préférence aux procédés stœchiométriques.
- ❿ Concevoir des produits (bio)dégradables.
- ⓫ Analyser en continu pour prévenir la pollution.
- ⓬ Développer une chimie fondamentalement plus préventive.

Document 5 : Chromatogrammes obtenus avec les deux protocoles n°1 et n°2.

Chromatogramme protocole n°1 à température ambiante et sans catalyseur



Chromatogramme protocole n°2 à 50°C et sans catalyseur





←.....→

←.....→



Réaliser le protocole n°3 décrit dans le document 1.

Après le deuxième prélèvement et en surveillant le chronomètre, répondre aux questions de la partie 2.

APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

2 S'APPROPRIER LA PROBLEMATIQUE ET LE PROTOCOLE (S'APPROPRIER)

Répondre aux questions pendant que la transformation et l'élu­tion ont lieu.

1. a. A l'aide des documents, citer les trois espèces chimiques qui, outre l'alcool benzylique, peuvent servir à la synthèse industrielle du benzaldéhyde.

.....

.....

.....

.....

b. Expliquer pourquoi les étudiants souhaitent éviter l'emploi de ces trois espèces chimiques. Le raisonnement sera détaillé pour chacune des trois espèces.

.....

.....

.....

.....

.....

2. a. Expliquer pourquoi les étudiants, souhaitant éventuellement industrialiser leur procédé, écartent l'idée d'un mélange à température élevée, et souhaitent privilégier l'emploi d'un catalyseur.

.....

.....

.....

.....

.....

b. Citer le principe de la chimie verte qui est en cohérence avec l'utilisation du bromure de tétrabutylammonium.

.....

.....

.....

.....

4. Sachant que les molécules organiques possédant moins de 7 doubles liaisons conjuguées absorbent dans l'ultraviolet, indiquer les deux espèces (parmi les réactifs et produits) qui vont être révélées sous UV.

.....

.....

.....

5. On précise les quantités de matières introduites : $n_{i(\text{ClO}_2)} = 17 \text{ mmol}$ et $n_{i(\text{Alcool})} = 9,6 \text{ mmol}$. Justifier que l'alcool benzylique est le réactif limitant. On pourra, si on le souhaite, s'aider d'un tableau d'avancement.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

6. Compléter la légende des chromatogrammes du document 5 en attribuant chaque tache à une espèce chimique.

7. Compléter le chromatogramme ci-contre dans le cas d'une transformation totale, terminée à la date t_f .

8. En comparant les résultats des deux protocoles du document 5, conclure quant à l'influence d'un paramètre expérimental identifié lors de la synthèse.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

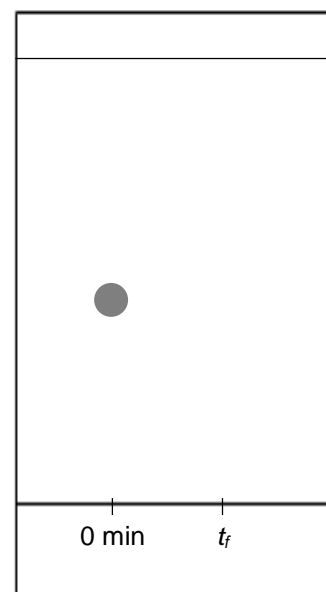
.....



.....

.....

.....

.....



APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	



1. Représenter soigneusement ci-contre, le chromatogramme obtenu en utilisant le protocole n°3.
.....
.....
.....
.....
2. La transformation chimique est-elle totale ? Justifier.
.....
.....
.....
.....
3. Indiquer l'ordre de grandeur de la durée de la transformation.
.....
.....
.....
.....
4. En comparant les résultats des trois protocoles, compléter la conclusion donnée à la question 8 de la partie 2 concernant l'influence des conditions expérimentales lors d'une synthèse.
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Défaire le montage et ranger la paillasse avant de quitter la salle.

FICHE DE MATERIEL

Matériel élève

- Agitateur magnétique
- Erlenmeyer muni d'un réfrigérant à air
- Bouchon pour l'erenmeyer
- Epruvettes graduées de 25 mL
- Epruvettes graduées de 50 mL
- Entonnoir
- Verre de montre
- Pipette pasteur
- Chronomètre

Matériel élève

- Lunettes de protection
- Eau de Javel du commerce à 2,6 % + bécher + gants
- Plaque CCM + capillaire
- Alcool benzylique (sous hotte) + bécher + Pipette jaugée d'1 mL avec propipette adaptée
- Bromure de tétrabutylammonium + balance + spatule
- Lampe UV

Matériel sous la hotte :

- Gants
- Éthanoate d'éthyle
- Eluant fraîchement préparé (1/4 d'éthanoate d'éthyle pour 3/4 de cyclohexane) soit 20 mL d'éthanoate d'éthyle + 60 mL de cyclohexane.
- cuve à élution + couvercle

POUR INFORMATION

Exemple de CCM obtenu pour le protocole n°3, réalisé en présence de catalyseur :

