Exercice A - SYNTHÈSE D'UN CONSERVATEUR (5 points)

Mots-clés : synthèse organique

L'acide benzoïque, connu dans l'alimentation sous la dénomination E210, est aussi utilisé en tant que conservateur dans les cosmétiques. Cette molécule qui empêche le développement de bactéries est également autorisée dans les cosmétiques bio.
L'objectif de l'exercice est d'étudier les étapes de la synthèse de l'acide benzoïque en utilisant la réaction de Cannizzaro.

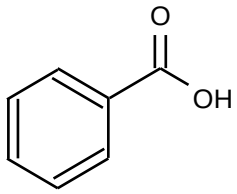


Figure 1. Formule topologique de l'acide benzoïque.

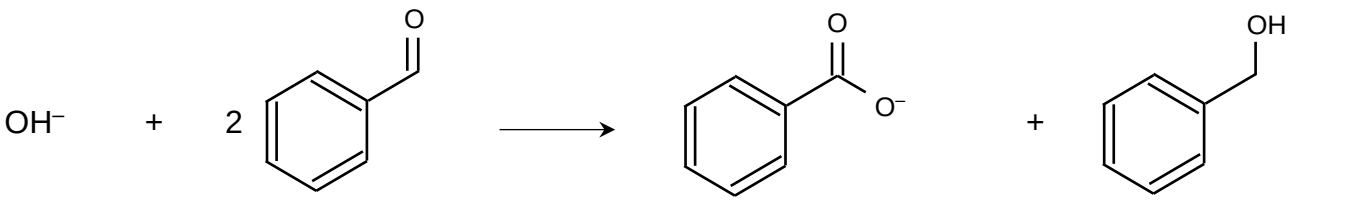
Données :

Espèce chimique	Masse molaire en g·mol^{-1}	Densité	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther diéthylique	Température de fusion en °C
Benzaldéhyde C_7H_6O	106	1,05	Très faible	Très grande	– 26°C
Acide benzoïque $C_7H_6O_2$	122		Très faible	Faible	122,3
Ion benzoate $C_7H_5O_2^-$	121		Très élevée	Très faible	
Alcool benzylique C_7H_8O	108	1,04	Faible	Très grande	– 15
Hydroxyde de potassium KOH	56		Très grande	Très faible	360
Eau H_2O	18	1,0		Insoluble	0
Éther diéthylique $C_4H_{10}O$	74	0,71	Insoluble		– 116,3

- p*K*A à 25°C du couple acide benzoïque $C_7H_6O_2$ (aq) / ion benzoate $C_7H_5O_2^-$ (aq) : 4,2.

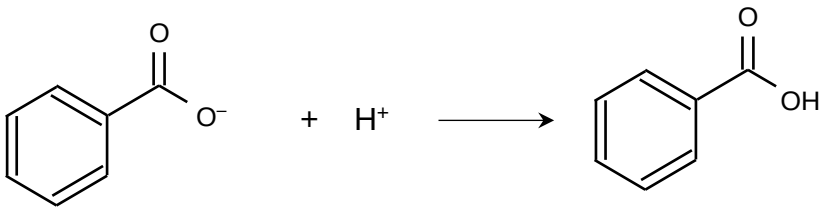
La synthèse de l'acide benzoïque à partir du benzaldéhyde met en jeu successivement deux transformations chimiques modélisées par les réactions d'équations indiquées ci-dessous.
La réaction n°1, nommée réaction de Cannizzaro, a lieu en milieu très basique. Elle fait intervenir deux molécules de benzaldéhyde, l'une jouant le rôle d'oxydant et l'autre de réducteur.

• Réaction n°1 (réaction de Cannizzaro) :



benzaldéhyde — ion benzoate — alcool benzylique

• Réaction n°2 :



ion benzoate — acide benzoïque

1. Étude de la réaction n°1 (réaction de Cannizzaro)

Q1. Représenter la formule semi-développée de l'acide benzoïque, entourer le groupe caractéristique et identifier la famille fonctionnelle correspondante.

Q2. Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance, l'obtention de l'ion benzoate lors de transformation chimique modélisée par la réaction n°1.

Q3. Écrire la demi-équation électronique modélisant le transfert d'électrons entre le benzaldéhyde C_7H_6O (aq) et l'alcool benzylique C_7H_8O (aq) puis identifier l'espèce oxydante et l'espèce réductrice du couple associé.

2. Étude du protocole expérimental

On donne ci-dessous un protocole expérimental permettant d'obtenir l'acide benzoïque par la réaction de Cannizzaro.

① **a)** Dans un erlenmeyer, dissoudre une masse de 10 g d'hydroxyde de potassium dans 40 mL d'eau distillée.
b) Ajouter 5,0 mL de benzaldéhyde. Agiter vigoureusement, puis laisser sous agitation température ambiante pendant 48 h.

② **c)** Ajouter 20 mL d'éther diéthylique dans le milieu réactionnel, agiter, puis transvaser dans une ampoule à décanter.
d) Séparer la phase aqueuse de la phase organique.
e) Récupérer la phase aqueuse dans un erlenemeyer et la placer dans un bain d'eau glacé.

③ **f)** Sous la hotte, ajouter lentement dans la phase aqueuse, en agitant, une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 2 : un solide blanc précipite.

④ **g)** Filtrer sur Büchner.

⑤ **h)** Introduire le produit obtenu dans un bécher avec 10 mL d'eau. Chauffer et ajouter la quantité d'eau juste nécessaire pour dissoudre le produit.
i) Laisser refroidir lentement puis filtrer sur un entonnoir Büchner pour récupérer le produit recristallisé.
j) Placer le produit à l'étude puis peser le produit sec.

⑥ **k)** Réaliser la chromatographie sur couche mince du produit obtenu.

On obtient une masse m = 1,1 g de produit synthétisé.

On donne sur la figure 2 le résultat de la chromatographie sur couche mince (CCM) obtenue.

Les produits déposés sont en solution dans de l'éther diéthylique :

Dépôt A : benzaldéhyde commercial
Dépôt B : acide benzoïque commercial
Dépôt C : produit synthétisé.

La révélation se fait sous lampe UV.



Figure 2. Résultat de l'analyse par CCM.

Q4. Pour chaque étape du protocole numérotée de ① à ⑥ indiquer, sans justifier, si cette étape correspond à une transformation chimique de réactifs, à une analyse du produit synthétisé, à une purification ou à une séparation.

Q5. Proposer, en justifiant, un dispositif expérimental permettant d'optimiser la vitesse de formation du produit de synthèse.

Q6. Schématiser l'ampoule à décanter et son contenu en justifiant la position relative des deux phases. Indiquer, en justifiant, les phases dans lesquelles se situent l'ion benzoate et l'alcool benzylique produits lors de l'étape 1.

Q7. À l'étape **f** du protocole expérimental, justifier à l'aide des données l'apparition d'un solide.

Q8. Interpréter le résultat de la chromatographie sur couche mince obtenu.

Q9. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse de l'acide benzoïque. Commenter.