Four à micro-ondes pour synthèse organique

Bac 2021 Métropole Mars Sujet 1 · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 55 min**

1.1 Recopier la formule topologique de la benzoïne, entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

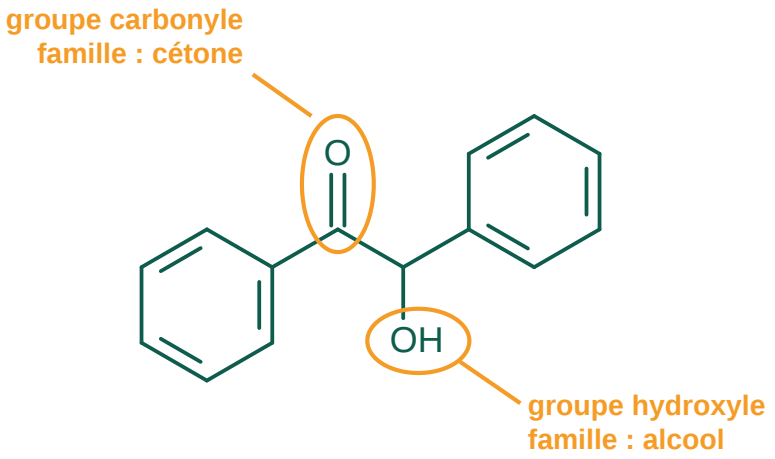
La benzoïne possède deux groupes caractéristiques (voir la formule ci-dessous) :

- le groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$, porté par un carbone lié à deux autres atomes de carbone : famille des **cétones** ;
- le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$: famille des **alcools**.

Groupe carbonyle : cétone ; groupe hydroxyle : alcool.

PIÈGE
Confondre avec le benzaldéhyde : dans la benzoïne, le carbone du groupe carbonyle ne porte plus d'atome d'hydrogène, c'est une cétone et non un aldéhyde. Les deux cycles ne sont pas des groupes caractéristiques.

MÉTHODE
On entoure seulement les atomes du groupe ($\mathrm{C{=}O}$ ou OH), puis on écrit à côté le nom du groupe et celui de la famille : la question demande les deux.



1.1 · Formule topologique de la benzoïne, groupes caractéristiques entourés

1.2 Déterminer la masse d'hydroxyde de potassium solide à prélever pour préparer les 100,0 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium utilisée dans l'étape a.

Données utiles $c = 1{,}1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V = 100{,}0\ \mathrm{mL}$; $M(\mathrm{KOH}) = 56{,}1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Quantité de matière à dissoudre : $n = c \times V$. Masse correspondante : $m = n \times M(\mathrm{KOH})$, donc

$$m = c \times V \times M(\mathrm{KOH})$$

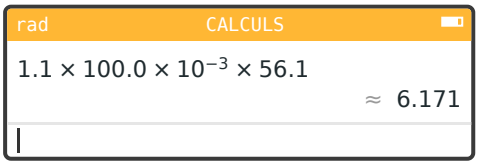
$$m = 1{,}1 \times 100{,}0 \times 10^{-3} \times 56{,}1 = 6{,}2\ \mathrm{g}$$

$m = 6{,}2\ \mathrm{g}$ d'hydroxyde de potassium solide

PIÈGE
Utiliser les 7,0 mL versés dans l'erlenmeyer : la question porte sur la fiole de 100,0 mL que l'on prépare. Le volume se convertit en litres.

COMPRENDRE
La concentration $1{,}1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ n'a que deux chiffres significatifs : c'est la donnée la moins précise, le résultat s'écrit donc avec deux chiffres.

À LA CALCULATRICE



1.3 Donner l'état physique du produit obtenu à la fin de l'étape c du protocole expérimental.

À l'étape c, on laisse le mélange cristalliser puis on le refroidit dans un bain eau-glace ; à l'étape d, on récupère des cristaux par filtration.

Le produit obtenu à la fin de l'étape c est à l'état **solide**.

COMPRENDRE
Le bain eau-glace diminue la solubilité de la benzoïne dans le mélange eau-éthanol : davantage de solide se forme, ce qui limite les pertes à la filtration.

1.4 Indiquer la plaque qui correspond à la CCM effectuée avant la purification. Justifier.

Sur la plaque 1, le dépôt P donne une seule tache, à la même hauteur que celle de la benzoïne commerciale (C) : le produit ne contient que de la benzoïne, il est pur.

Sur la plaque 2, le dépôt P donne deux taches : l'une à la hauteur de C (benzoïne), l'autre, plus petite, à la hauteur de B. Le produit contient encore un peu de benzaldéhyde : il est impur.

La plaque 2 correspond à la CCM réalisée **avant** la purification.

PIÈGE
Répondre sans nommer l'impureté. La justification complète compare les hauteurs : la seconde tache de P est au niveau de B, c'est du benzaldéhyde qui n'a pas réagi.

MÉTHODE
Lecture d'une CCM : une tache par espèce révélée (lecture verticale) ; deux taches à la même hauteur, dans le même éluant, correspondent à la même espèce (lecture horizontale).

1.5 Proposer une autre méthode d'identification du produit obtenu en fin de synthèse.

Le produit est un solide : on peut mesurer sa température de fusion (au banc Kofler) et la comparer à la valeur tabulée pour la benzoïne.

Autre possibilité : réaliser le spectre infrarouge du produit et y repérer les bandes des liaisons $\mathrm{O{-}H}$ et $\mathrm{C{=}O}$.

Mesure de la température de fusion (ou spectroscopie infrarouge).

COMPRENDRE
La température de fusion renseigne aussi sur la pureté : un solide impur fond à une température plus basse que celle de l'espèce pure.

2.1 Donner la formule brute de la benzoïne.

Chaque cycle compte 6 atomes de carbone et 5 atomes d'hydrogène. La chaîne qui les relie apporte 2 atomes de carbone, 2 atomes d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène (celui du carbone lié à OH et celui du groupe hydroxyle).

Carbone : $2 \times 6 + 2 = 14$; hydrogène : $2 \times 5 + 2 = 12$; oxygène : 2.

Benzoïne : $\mathrm{C_{14}H_{12}O_2}$

PIÈGE
Oublier l'atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupe hydroxyle : il n'est pas dessiné en formule topologique.

MÉTHODE
Vérification rapide : le benzile $\mathrm{C_{14}H_{10}O_2}$ (données) s'obtient à partir de la benzoïne en retirant deux atomes d'hydrogène, sans toucher aux atomes de carbone ni d'oxygène.

2.2 Justifier, à partir de la demi-équation électronique du couple benzile / benzoïne, que l'étape 2 correspond bien à une oxydation de la benzoïne.

Données utiles benzile $\mathrm{C_{14}H_{10}O_2}$; benzoïne $\mathrm{C_{14}H_{12}O_2}$ (2.1)

Demi-équation du couple $\mathrm{C_{14}H_{10}O_2}$ / $\mathrm{C_{14}H_{12}O_2}$:

$$\mathrm{C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = C_{14}H_{12}O_2}$$

Lors de l'étape 2, elle se déroule dans le sens $\mathrm{C_{14}H_{12}O_2 \longrightarrow C_{14}H_{10}O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-}$: la benzoïne cède deux électrons, elle joue le rôle de réducteur.

La benzoïne perd des électrons : elle est **oxydée** en benzile.

PIÈGE
Écrire la demi-équation sans conclure. Il faut rappeler qu'une oxydation est une perte d'électrons et l'appliquer à la benzoïne.

MÉTHODE
Équilibrer une demi-équation en milieu acide : les éléments autres que O et H, puis O avec $\mathrm{H_2O}$, puis H avec $\mathrm{H^+}$, enfin les charges avec des électrons. Vérifier que la charge est la même des deux côtés.

3 Calculer le rendement de l'étape 3 de la synthèse de la phénytoïne.

Données utiles $m_b = 1{,}00$ g de benzile, $M_b = 210{,}2$ g · mol^{-1} ; $m_u = 0{,}450$ g d'urée, $M_u = 60{,}1$ g · mol^{-1} ; $m_{\text{exp}} = 1{,}11$ g de phénytoïne, $M_p = 252{,}3$ g · mol^{-1}

Quantités de matière initiales :

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{1{,}00}{210{,}2} = 4{,}76 \times 10^{-3} \text{ mol} \qquad n_u = \frac{m_u}{M_u} = \frac{0{,}450}{60{,}1} = 7{,}49 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

L'équation indique qu'une mole de benzile réagit avec une mole d'urée. Comme $n_b < n_u$, le benzile est le réactif limitant.

Une mole de benzile donne une mole de phénytoïne : si la transformation était totale, $n_{\text{max}} = n_b$, soit

$$m_{\text{max}} = \frac{m_b}{M_b} \times M_p = \frac{1{,}00}{210{,}2} \times 252{,}3 = 1{,}20 \text{ g}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \frac{1{,}11}{1{,}20} = 0{,}925$$

$\eta = 0{,}925$, soit un rendement de $92{,}5\ \%$

PIÈGE

Calculer la masse maximale sans avoir cherché le réactif limitant, ou comparer les masses des réactifs : ce sont les quantités de matière, rapportées aux nombres stœchiométriques, que l'on compare.

COMPRENDRE

Un rendement inférieur à 1 s'explique par une transformation non totale ou par des pertes lors des filtrations et des transferts. Le sujet écrit une fois « phénythoïne » : simple coquille pour phénytoïne.

À LA CALCULATRICE

