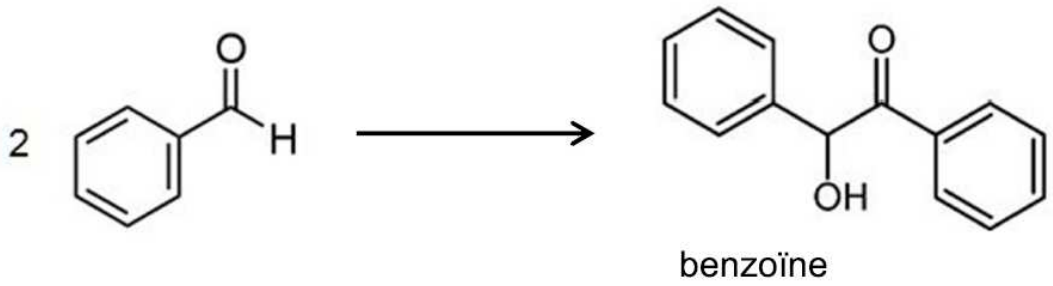
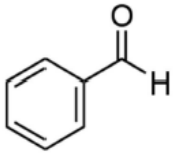
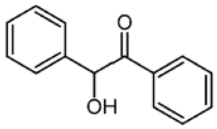
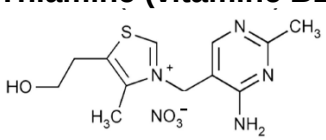
EXERCICE II. SYNTHÈSE DE LA BENZOÏNE (6 points)

La benzoïne est une molécule utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie chimique, en pharmacologie et cosmétique par exemple.
Le but de cet exercice est d'étudier trois protocoles de synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde et de les comparer, au regard de la chimie verte.
L'équation de la réaction de synthèse est représentée ci-dessous :



benzoïne

Données :

Espèce chimique	Caractéristiques	Pictogramme de sécurité
Benzaldéhyde 	- T_{fusion} = – 26 °C - $T_{ébullilion}$ = 179 °C - Masse volumique à 20°C : ρ = 1,04 g.mL^{-1} - Légèrement soluble dans l'eau - Soluble dans l'éthanol - Masse molaire : 106 g.mol^{-1}	
Benzoïne 	- T_{fusion} =137 °C - Peu soluble dans l'eau - Légèrement soluble dans l'éthanol - Masse molaire : 212 g.mol^{-1}	
Cyanure de potassium KCN	- T_{fusion} = 635 °C - Donne des ions K^+ et CN^- par dissolution dans l'eau - Soluble dans l'eau et l'éthanol - Masse molaire : 65 g.mol^{-1}	 En milieu acide, un dégagement gazeux de HCN (gaz toxique)
Thiamine (vitamine B1) 	- T_{fusion} = 248 °C (décomposition) - Soluble dans l'eau et l'éthanol. - Masse molaire : 265 g.mol^{-1}	
Éthanol $CH_3 – CH_2 – OH$	- T_{fusion} = -114 °C - $T_{ébullilion}$ = 78 °C - Masse volumique à 20 °C : ρ = 0,79 g.mL^{-1} - Masse molaire : 46,1 g.mol^{-1}	

1. Les molécules intervenant dans la synthèse

Recopier l'équation de la réaction de synthèse.
Entourer les groupes caractéristiques du réactif et du produit, puis nommer les fonctions correspondantes.

2. La méthode ZININ 1839

La méthode ZININ est l'une des premières méthodes de synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde, utilisant les ions cyanure comme catalyseurs.

Protocole de la synthèse :



Travailler sous une hotte aspirante.
Porter constamment une paire de gants de protection.
Récupérer les déchets dans un récipient de stockage approprié.

① Dans un ballon à fond rond de 250 mL équipé d'un réfrigérant, introduire environ 20 mL d'éthanol, 15,0 mL de benzaldéhyde et 15,0 mL d'une solution aqueuse à 10% en cyanure de potassium.
② Chauffer à reflux durant 30 minutes.
③ Refroidir le ballon et son contenu dans un mélange (eau + glace + sel) : la benzoïne cristallise.
④ Filtrer sur filtre Büchner.
⑤ Laver le résidu solide avec 50 mL d'eau distillée glacée.
⑥ Essorer et sécher à l'étuve réglée à 100 °C pendant 20 minutes.
⑦ Recristalliser le produit brut dans l'éthanol.
⑧ Filtrer sur filtre Buchner.
⑨ Essorer et sécher à l'étuve réglée à 100 °C durant 20 minutes.
⑩ Mesurer la température de fusion et la masse de benzoïne solide obtenue.

Résultats : T_{fusion} = 137 °C
$m_{obtenue}$ = 7,81 g

2.1. Analyse du protocole de synthèse.

2.1.1. Justifier les mesures de sécurité préconisées.

2.1.2. Dans un protocole de synthèse apparaissent quatre étapes :
synthèse — séparation — purification — identification.
Repérer ces différentes étapes successives dans les opérations du protocole de synthèse de la benzoïne notées de ① à ⑩.

2.1.3. Justifier le choix de la température de l'étuve.

2.2. Rendement de la synthèse.

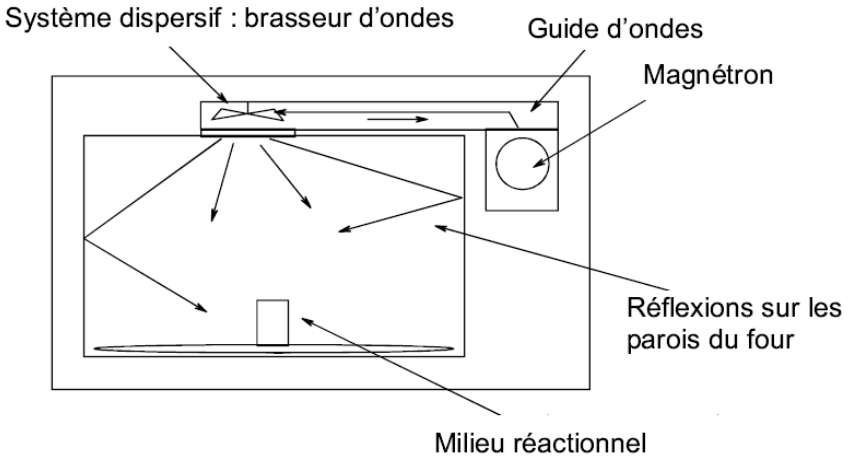
2.2.1. Montrer que la masse maximale $m_{théorique}$ de benzoïne que l'on peut former à l'issue de la synthèse vaut : $m_{théorique}$ = 15,6 g.

2.2.2. Définir, puis calculer le rendement de la synthèse réalisée au laboratoire.

3. Utilisation du four a micro-onde pour la synthèse

Ronald Breslow a découvert en 1950 que l'on pouvait remplacer, dans la synthèse de la benzoïne, les ions cyanure par la thiamine (vitamine B1) comme catalyseur en milieu basique. À partir de 1980, le chauffage au four à micro-ondes a remplacé le chauffage à reflux dans cette synthèse.

Dans un four à micro-ondes domestique, un magnétron (générateur de micro-ondes) émet des ondes électromagnétiques d'hyperfréquences (f = 2,45 GHz) canalisées dans un guide d'ondes pour arriver au-dessus du plateau tournant. Ces ondes sont ensuite dispersées par réflexions multiples sur les parois.



L'interaction entre les ondes électromagnétiques et les molécules du milieu réactionnel peut être modélisée par l'absorption par les molécules de photons associés aux ondes électromagnétiques. Selon l'énergie du photon absorbe, l'effet diffère, comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Énergie du photon absorbé	Nature de la transition mise en jeu	Effet sur les molécules
1,5 eV à 10 eV	Transition entre niveaux d'énergie électronique	Les électrons changent de niveaux, la molécule peut s'ioniser
0,003 eV à 1,5 eV	Transition entre niveaux d'énergie vibrationnelle	Les liaisons de la molécule vibrent selon différents modes
1×10^{-6} eV à 0,003 eV	Transition entre niveaux d'énergie rotationnelle	La molécule tourne sur elle-même

Données :

- Constante de Planck : $h = 6{,}63\times10^{-34}$ J.s ;
- 1 eV =$1{,}602\times10^{-19}$ J.

Quel est l'effet produit sur les molécules du milieu réactionnel par les ondes électromagnétiques émises dans le four à micro-ondes ? Un calcul est attendu.

4. Comparaison des différents protocoles

Le tableau suivant récapitule différents protocoles de synthèse ramenés à une quantité équivalente de benzaldéhyde de départ.

Année du protocole	Substances chimiques	Chauffage	Masse de benzoïne obtenue
1839	Benzaldéhyde 15 mL Ion cyanure Ethanol + eau (solvant)	à reflux durée = 30 min puissance = 250 W	7,8 g
1950	Benzaldéhyde 15 mL Thiamine (milieu basique) Éthanol + eau (solvant)	à reflux durée = 90 min puissance = 100 W	7,4 g
1980	Benzaldéhyde 15 mL Thiamine (milieu basique) Éthanol + eau (solvant)	au four micro-onde durée = 7 min puissance = 600 W	9,0 g

En quoi l'évolution du protocole de cette synthèse va-t-il dans le sens de la chimie verte ? La réponse devra comporter un argument environnemental et un argument énergétique.

Donnée :

Relation entre puissance P (en W) et énergie E (en J) : $E = P.\Delta t$.
Δt est la durée du transfert d'énergie, exprimée en s.