Synthèse de la benzoïne

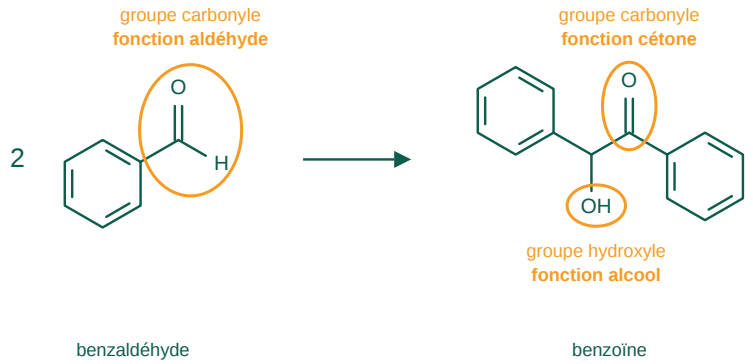
Bac S 2017 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 2 **6 points** **Durée conseillée 1 h**

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

Équation recopiée ci-dessous, groupes entourés.

- Réactif (benzaldéhyde) : groupe carbonyle en bout de chaîne, le carbone porte un atome H : fonction **aldéhyde**.
- Produit (benzoïne) : groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$: fonction **alcool** ; groupe carbonyle lié à deux atomes de carbone : fonction **cétone**.

Benzaldéhyde : aldéhyde. Benzoïne : alcool et cétone.



1 · Équation de la synthèse : groupes caractéristiques entourés et fonctions associées

PIÈGE
Les deux molécules portent un groupe carbonyle $\mathrm{C{=}O}$, mais la fonction diffère : aldéhyde si le carbone est lié à un H, cétone s'il est lié à deux carbones.

COMPRENDRE
Les cycles benzéniques ne sont pas des groupes caractéristiques au sens du programme : on n'entoure que les groupes contenant l'oxygène.

2.1.1 Justifier les mesures de sécurité préconisées dans le protocole.

- **Hotte aspirante** : le cyanure de potassium est toxique et peut dégager, en milieu acide, du cyanure d'hydrogène HCN, gaz toxique ; les vapeurs d'éthanol et de benzaldéhyde, chauffés, sont nocives ou irritantes.
- **Gants** : ils évitent tout contact de la peau avec le cyanure de potassium (toxique), le benzaldéhyde et l'éthanol (nocifs ou irritants).
- **Récupération des déchets** : le cyanure de potassium est dangereux pour l'environnement ; catalyseur, il n'est pas consommé et se retrouve donc entièrement dans les déchets, qu'on ne jette pas à l'évier.

Chaque mesure répond à un pictogramme : toxicité (hotte, gants), danger pour l'environnement (récupération des déchets).

MÉTHODE
Pour justifier une consigne de sécurité, relier chaque précaution à un pictogramme du tableau de données et à l'espèce concernée, en nommant le danger.

2.1.2 Repérer les quatre étapes (synthèse, séparation, purification, identification) dans les opérations ① à ⑩ du protocole.

- **Synthèse** : opérations ① et ② (introduction des réactifs, du solvant et du catalyseur, puis chauffage à reflux).
- **Séparation** : opérations ③ et ④ (cristallisation de la benzoïne par refroidissement, puis filtration sur Büchner).
- **Purification** : opérations ⑤ à ⑨ (lavage à l'eau glacée, séchage, recristallisation dans l'éthanol, filtration, séchage).
- **Identification** : opération ⑩ (mesure de la température de fusion).

Synthèse : ① et ② ; séparation : ③ et ④ ; purification : ⑤ à ⑨ ; identification : ⑩.

COMPRENDRE
La température de fusion mesurée (137 °C) est celle de la benzoïne donnée dans le tableau : le solide obtenu est bien de la benzoïne, et il est pur.

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

Données utiles $T_{éb}(\text{éthanol}) = 78$ °C ; $T_{éb}(\text{eau}) = 100$ °C ; $T_{\text{fusion}}(\text{benzoïne}) = 137$ °C

Le séchage doit éliminer l'eau et l'éthanol qui imprègnent encore les cristaux, sans abîmer le produit.

- À 100 °C, l'éthanol ($T_{éb} = 78$ °C) et l'eau ($T_{éb} = 100$ °C) se vaporisent.
- 100 °C est inférieur à la température de fusion de la benzoïne (137 °C) : le produit reste solide.

À 100 °C, les solvants sont éliminés et la benzoïne ne fond pas ($100\ ^\circ\text{C} < 137\ ^\circ\text{C}$).

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

Données utiles Benzaldéhyde : $V = 15{,}0$ mL ; $\rho = 1{,}04\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M = 106\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Benzoïne : $M' = 212\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le benzaldéhyde est le seul réactif (les ions cyanure sont un catalyseur) : c'est le réactif limitant.

Quantité de benzaldéhyde introduite :

$$n = \frac{\rho V}{M} = \frac{1{,}04 \times 15{,}0}{106} = 0{,}147\ \text{mol}$$

D'après l'équation, il faut 2 moles de benzaldéhyde pour former 1 mole de benzoïne : $n_{\max} = \dfrac{n}{2}$.

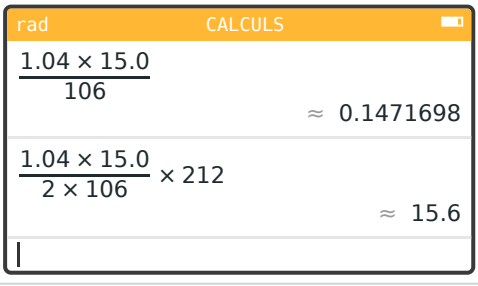
$$m_{\text{théorique}} = \frac{n}{2} M' = \frac{\rho V}{2M} M' = \frac{1{,}04 \times 15{,}0}{2 \times 106} \times 212 = 15{,}6\ \text{g}$$

$m_{\text{théorique}} = 15{,}6$ g, valeur attendue.

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique 2 devant le benzaldéhyde : on trouverait 31,2 g, le double de la masse de réactif introduite, ce qui est impossible.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme toutes les données. La benzoïne est le seul produit : la masse maximale est égale à la masse de benzaldéhyde, $\rho V = 15{,}6$ g (conservation de la masse).

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $m_{\text{obtenue}} = 7{,}81$ g ; $m_{\text{théorique}} = 15{,}6$ g (Q2.2.1)

Le rendement est le quotient de la quantité de produit réellement obtenue par la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale et sans perte :

$$\eta = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{théorique}}}$$

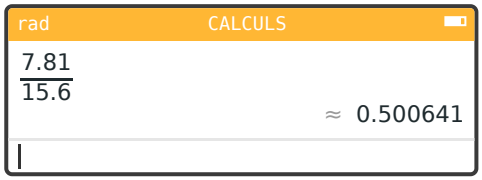
(les deux quantités concernent la même espèce, la masse molaire se simplifie).

$$\eta = \frac{7{,}81}{15{,}6} = 0{,}501$$

$\eta = 0{,}501$, soit $50{,}1\ \%$.

COMPRENDRE
Un rendement de 50 % ne signifie pas forcément que la transformation est limitée : chaque filtration, le lavage et la recristallisation font perdre du produit.

À LA CALCULATRICE



3 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.

Données utiles $f = 2{,}45$ GHz $= 2{,}45 \times 10^{9}$ Hz ; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J · s ; 1 eV $= 1{,}602 \times 10^{-19}$ J

Énergie d'un photon associé à l'onde de fréquence f :

$$E = h\,f = 6{,}63 \times 10^{-34} \times 2{,}45 \times 10^{9} = 1{,}62 \times 10^{-24}\ \text{J}$$

Conversion en électronvolts :

$$E = \frac{6{,}63 \times 10^{-34} \times 2{,}45 \times 10^{9}}{1{,}602 \times 10^{-19}} = 1{,}01 \times 10^{-5}\ \text{eV}$$

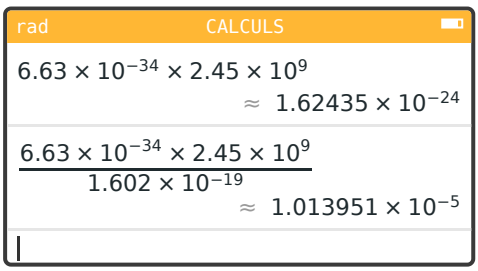
Cette énergie est comprise entre 1×10^{-6} eV et $0{,}003$ eV : d'après le tableau, le photon absorbé provoque une transition entre niveaux d'énergie rotationnelle.

$E = 1{,}01 \times 10^{-5}$ eV : les molécules du milieu réactionnel se mettent à tourner sur elles-mêmes.

PIÈGE
Laisser la fréquence en gigahertz (1 GHz $= 10^{9}$ Hz), ou comparer au tableau une énergie restée en joules : le tableau est en électronvolts.

COMPRENDRE
L'agitation des molécules mises en rotation se traduit par une élévation de température : le milieu réactionnel est chauffé directement, sans passer par les parois du récipient.

À LA CALCULATRICE



4 En quoi l'évolution du protocole de cette synthèse va-t-elle dans le sens de la chimie verte ? Donner un argument environnemental et un argument énergétique.

Données utiles $E = P\,\Delta t$; 1839 : 250 W, 30 min, 7,8 g ; 1950 : 100 W, 90 min, 7,4 g ; 1980 : 600 W, 7 min, 9,0 g

Argument environnemental. À partir de 1950, l'ion cyanure, toxique et dangereux pour l'environnement, est remplacé par la thiamine (vitamine B1), qui ne porte aucun pictogramme de danger : la synthèse est moins risquée pour le manipulateur et ses déchets sont moins polluants.

Argument énergétique. Énergie consommée par le chauffage, $E = P\,\Delta t$ avec Δt en secondes :

- 1839 : $E = 250 \times 30 \times 60 = 4{,}5 \times 10^5$ J
- 1950 : $E = 100 \times 90 \times 60 = 5{,}4 \times 10^5$ J
- 1980 : $E = 600 \times 7 \times 60 = 2{,}5 \times 10^5$ J

Le four à micro-ondes consomme environ deux fois moins d'énergie que les chauffages à reflux, en 7 min seulement, et la masse de benzoïne obtenue est la plus grande (9,0 g contre 7,8 g et 7,4 g).

Catalyseur non toxique (thiamine) et chauffage deux fois moins coûteux en énergie ($2{,}5 \times 10^5$ J) pour un meilleur rendement : le protocole de 1980 est le plus conforme à la chimie verte.

PIÈGE
Conclure d'après la puissance seule : 600 W est la puissance la plus élevée, mais la durée est si courte que l'énergie dépensée est la plus faible. Penser à convertir les minutes en secondes.

COMPRENDRE
Le passage de 1839 à 1950 est un progrès environnemental, mais pas énergétique ($5{,}4 \times 10^5$ J contre $4{,}5 \times 10^5$ J). C'est le four à micro-ondes qui apporte le gain d'énergie.

À LA CALCULATRICE

