

EXERCICES au choix du candidat (5 points)

Vous indiquerez sur votre copie les deux exercices choisis :
exercice A ou exercice B ou exercice C

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.

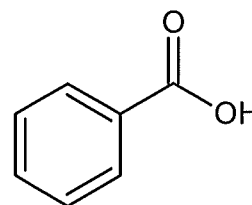


Figure 1. Formule topologique de l'acide benzoïque

L'objectif de l'exercice est d'étudier les étapes de la synthèse de l'acide benzoïque en utilisant la réaction de Cannizzaro.

Données :

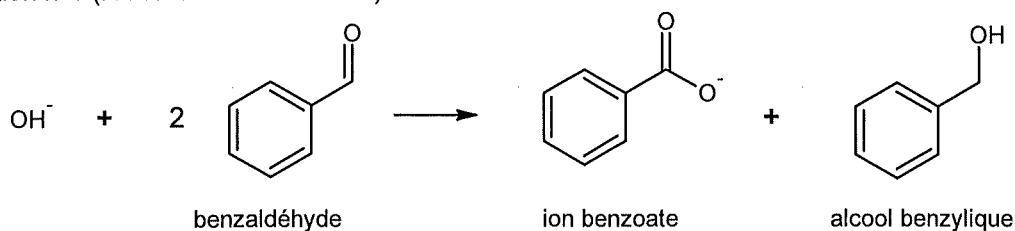
Espèce chimique	Masse molaire en g·mol ⁻¹	Densité	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther diéthylique	Température de fusion en °C
Benzaldéhyde C ₇ H ₆ O	106	1,05	Très faible	Très grande	- 26
Acide benzoïque C ₇ H ₆ O ₂	122	 	Très faible	Faible	122,3
Ion benzoate C ₇ H ₅ O ₂ ⁻	121	 	Très élevée	Très faible	
Alcool benzylique C ₇ H ₈ O	108	1,04	Faible	Très grande	- 15
Hydroxyde de potassium KOH	56	 	Très grande	Très faible	360
Eau H ₂ O	18	1,0	 	Insoluble	0
Ether diéthylique C ₄ H ₁₀ O	74	0,71	Insoluble	 	- 116,3

➤ pK_A à 25°C du couple acide benzoïque C₇H₆O₂(aq) / ion benzoate C₇H₅O₂⁻(aq) : 4,2.

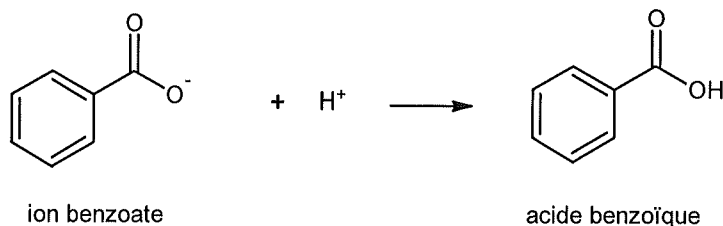
La synthèse de l'acide benzoïque à partir du benzaldéhyde met en jeu successivement deux transformations chimiques modélisées par les réactions d'équations indiquées ci-dessous.

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) :



- Réaction n°2 :



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 $C_7H_8O(aq)$, et 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 à 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.
- ③ { e) Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer et la placer dans un bain d'eau glacée.
- 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.
- 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.
- ⑤ { i) Laisser refroidir lentement puis filtrer sur un entonnoir Büchner pour récupérer le produit recristallisé.
- j) Placer le produit à l'étuve 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.