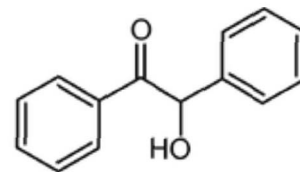
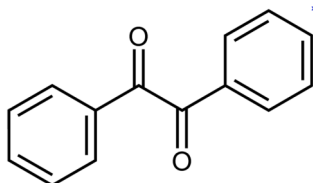


III) La synthèse du benzile : (37 points)

Doc 1 : L'oxydation de la benzoïne en benzile constitue l'une des étapes dans l'obtention de la phénytoïne qui est un principe actif utilisé dans le traitement de l'épilepsie.

Voici ci-dessous la formule topologique et le nom des molécules organiques entrant en jeu dans cette synthèse :



Nom officiel : 1,2-diphényléthanedione (qui porte 2 fonctions cétone)

2-hydroxy-1,2-di(phényl)éthanone

Il vous sera demandé, un peu plus loin dans l'énoncé, de compléter les lignes suivantes :

Nom d'usage courant :

.....

Formule brute :

.....

Doc 2 : Protocole de la préparation du benzile

- étape 1 : Dans un ballon de 250 cm³, muni d'une agitation (pierre ponce) et d'une colonne à reflux, introduire :

- 4,0 g de benzoïne
- 20 mL d'acide acétique
- 10 mL de solution aqueuse d'acide nitrique de concentration molaire $C_0 = 14 \text{ mol/L}$.

- étape 2 : Chauffer à reflux, sous la hotte, en agitant pendant 1 heure et 30 minutes.

- étape 3 : Laisser refroidir et récupérer avec précautions le ballon sous la hotte.

- étape 4 : Verser le contenu du ballon dans un bécher et ajouter 150 mL d'eau glacée. Agiter, le produit précipite.

- étape 5 : Filtrer sur büchner, laver en contrôlant la qualité des lavages au papier pH ; essorer soigneusement, puis sécher les cristaux obtenus sur papier filtre.

- étape 6 : Recrystalliser le benzile brut dans l'éthanol et filtrer.

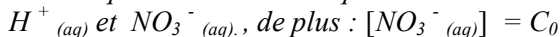
- étape 7 : Mettre à l'étuve à 80 °C.

Doc 3 : Voici quelques données concernant les espèces chimiques citées lors de la synthèse :

Une solution aqueuse d'acide nitrique contient l'ion nitrate, qui joue le rôle d'oxydant dans cette synthèse et appartient au couple $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO}_2 (\text{g})$.

Le dioxyde d'azote est un gaz très toxique.

La solution aqueuse d'acide nitrique contient les ions :



Dans le doc 1 sont représentées les formules topologiques des espèces chimiques qui correspondent aux noms d'usage courants : benzoïne et benzile, avec leurs noms officiels mais on a omis de donner leur nom d'usage. Ces 2 espèces sont à l'état solide, l'une est de couleur blanche, l'autre de couleur jaune.

Ces 2 espèces chimiques de formule brutes : $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, forment un couple oxydant / reducteur.

Acide acétique	M = 60,05 g.mol ⁻¹ T _{ébullition} = 118 °C T _{fusion} = 16 °C	
Acide nitrique	T _{ébullition} = 121 °C d = 1,4 (298K) Solution aqueuse très concentrée Soluble dans l'acide acétique	
Benzile	M = 210 g.mol ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique Très soluble dans l'éthanol à chaud ; peu soluble dans l'éthanol froid.	
Benzoïne	M = 212 g.mol ⁻¹ T _{fusion} = 133 °C Peu soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique	
Ethanol	M = 48 g.mol ⁻¹ T _{ébullition} = 79 °C Très soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique	

Doc 4 : Recrystallisation avec un seul solvant

Les composés solides obtenus par synthèse organique sont souvent contaminés par de faibles quantités d'impuretés. La technique habituelle de leur purification est la recrystallisation, fondée sur leur différence de solubilité à chaud et à froid dans un solvant. La solubilité d'un solide augmente généralement avec la température; aussi, lorsqu'il est solubilisé dans un solvant chaud, sa cristallisation peut-être provoquée par le refroidissement de la solution jusqu'à sa sursaturation. La recrystallisation consiste donc à la mise en solution du solide à purifier dans un solvant, généralement à l'ébullition, puis à refroidir la solution, ce qui entraîne la cristallisation du solide, isolé ensuite par filtration. Si on réalise une recrystallisation, on peut prouver que, lors de la précipitation, les cristaux formés ont une teneur plus faible en impureté que le produit initial ; l'impureté est rejetée dans le solvant.

1) Ecrire la demie équation électronique correspondant au couple $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO}_2 (\text{g})$.

Justifiez à partir de cette équation que l'ion nitrate est bien l'oxydant :

2) Cochez parmi les réponses suivantes, celle qui vous paraissent correctes : (/6)

- 2) 1) La benzoïne est : a) un oxydant b) un réducteur
 2) 2) Le benzile a pour formule brute : a) C₁₄H₁₀O₂ b) C₁₄H₁₂O₂
 2) 3) L'espèce de couleur jaune est : a) la benzoïne b) le benzile
 2) 4) L'espèce de couleur jaune absorbe majoritairement quelles radiations du visible ? :
 a) le rouge b) le vert c) le bleu d) toutes f) aucune
 2) 5) L'espèce de couleur blanche absorbe, de manière prépondérante, quelles radiations du visible ? :
 a) le rouge b) le vert c) le bleu d) toutes f) aucune

3) a) Sur le doc 1, affectez à chacune des 2 formules topologiques la formule brute et le nom d'usage correspondant : benzile et benzoïne. (/2)

3) b) Sur le doc 1, entourez sur la formule topologique du réactif la fonction qui sera modifiée, sur la formule topologique du produit la fonction correspondante obtenue. Sur le doc 1, donnez le nom des 2 fonctions que vous venez d'entourer. (/4)

4) Calculez les quantités de matière initialement introduites en benzoïne et en ion nitrate dans le ballon de 250 mL. (/5)

5) Complétez l'équation de réaction et le tableau d'avancement suivant (sauf les cases grises) :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{ NO}_3^- (\text{aq}) + \dots \text{ H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 1 \text{ C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 (\text{aq}) + \dots \text{ NO}_2 (\text{g}) + \dots \text{ H}_2\text{O} (\text{liq})$					
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
Etat initial	0	n ₁	n ₂	excès			
Etat final	x (max)	/0,25	/0,25	excès	/0,25	/0,25	

6) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, la benzoïne est le réactif limitant : (/4)

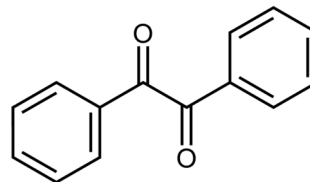
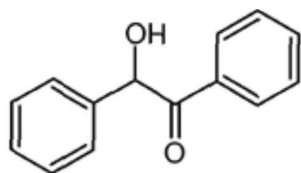
7) Précisez l'intérêt d'utiliser l'éthanol dans les 2 dernières étapes du protocole (doc2) : (/5)

8) Quelle est la masse de produit attendu, à la fin de la synthèse si la réaction est considérée comme totale ? (/4)

III) La synthèse du benzile : (37 points)

Doc 1 : L'oxydation de la benzoïne en benzile constitue l'une des étapes dans l'obtention de la phénytoïne qui est un principe actif utilisé dans le traitement de l'épilepsie.

Voici ci-dessous la formule topologique et le nom des molécules organiques entrant en jeu dans cette synthèse :



Nom officiel : 2-hydroxy-1,2-di(phényl)éthanone

1,2-diphényléthanedione (qui porte 2 fonctions cétone)

Il vous sera demandé, un peu plus loin dans l'énoncé, de compléter les lignes suivantes :

Nom d'usage courant :

.....

Formule brute :

.....

Doc 2 : Protocole de la préparation du benzile

- étape 1 : Dans un ballon de 250 cm³, muni d'une agitation (pierre ponce) et d'une colonne à reflux, introduire :

- 2,0 g de benzoïne
- 10 mL d'acide acétique
- 5 mL de solution aqueuse d'acide nitrique de concentration molaire $C_0 = 6,0 \text{ mol/L}$.

- étape 2 : Chauffer à reflux, sous la hotte, en agitant pendant 1 heure et 30 minutes.

- étape 3 : Laisser refroidir et récupérer avec précautions le ballon sous la hotte.

- étape 4 : Verser le contenu du ballon dans un bécher et ajouter 150 mL d'eau glacée. Agiter, le produit précipite.

- étape 5 : Filtrer sur büchner, laver en contrôlant la qualité des lavages au papier pH ; essorer soigneusement, puis sécher les cristaux obtenus sur papier filtre.

- étape 6 : Recrystalliser le benzile brut dans l'éthanol et filtrer.

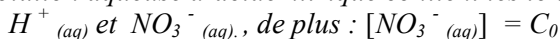
- étape 7 : Mettre à l'étuve à 80 °C.

Doc 3 : Voici quelques données concernant les espèces chimiques citées lors de la synthèse :

Une solution aqueuse d'acide nitrique contient l'ion nitrate, qui joue le rôle d'oxydant dans cette synthèse et appartient au couple $\text{NO}_3^- \text{(aq)} / \text{NO}_2 \text{(g)}$.

Le dioxyde d'azote est un gaz très toxique.

La solution aqueuse d'acide nitrique contient les ions :



Dans le doc 1 sont représentées les formules topologiques des espèces chimiques qui correspondent aux noms d'usage courants : benzoïne et benzile, avec leurs noms officiels mais on a omis de donner leur nom d'usage. Ces 2 espèces sont à l'état solide, l'une est de couleur blanche, l'autre de couleur jaune.

Ces 2 espèces chimiques de formule brutes : $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, forment un couple oxydant / réducteur.

Acide acétique	M = 60,05 g.mol ⁻¹ T _{ébullition} = 118 °C T _{fusion} = 16 °C	
Acide nitrique	T _{ébullition} = 121 °C d = 1,4 (298K) Solution aqueuse très concentrée Soluble dans l'acide acétique	
Benzile	M = 210 g.mol ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique Très soluble dans l'éthanol à chaud ; peu soluble dans l'éthanol froid.	
Benzoïne	M = 212 g.mol ⁻¹ T _{fusion} = 133 °C Peu soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique	
Ethanol	M = 48 g.mol ⁻¹ T _{ébullition} = 79 °C Très soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique	

Doc 4 : Recrystallisation avec un seul solvant

Les composés solides obtenus par synthèse organique sont souvent contaminés par de faibles quantités d'impuretés. La technique habituelle de leur purification est la recrystallisation, fondée sur leur différence de solubilité à chaud et à froid dans un solvant. La solubilité d'un solide augmente généralement avec la température; aussi, lorsqu'il est solubilisé dans un solvant chaud, sa cristallisation peut-être provoquée par le refroidissement de la solution jusqu'à sa sursaturation. La recrystallisation consiste donc à la mise en solution du solide à purifier dans un solvant, généralement à l'ébullition, puis à refroidir la solution, ce qui entraîne la cristallisation du solide, isolé ensuite par filtration. Si on réalise une recrystallisation, on peut prouver que, lors de la précipitation, les cristaux formés ont une teneur plus faible en impureté que le produit initial ; l'impureté est rejetée dans le solvant.

- 1) Ecrire la demie équation électronique correspondant aux espèces de formules brutes $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ et $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$.
Donner le couple Ox / Red correspondant. Justifiez.

2) Cochez parmi les réponses suivantes, celle qui vous paraissent correctes : (/6)

- 2) 1) Le benzile est : a) un oxydant b) un réducteur
 2) 2) La benzoïne a pour formule brute : a) C₁₄H₁₀O₂ b) C₁₄H₁₂O₂
 2) 3) L'espèce de couleur blanche est : a) la benzoïne b) le benzile
 2) 4) L'espèce de couleur jaune absorbe majoritairement quelles radiations du visible ? :
 a) le rouge b) le vert c) le bleu d) toutes f) aucune
 2) 5) L'espèce de couleur blanche absorbe, de manière prépondérante, quelles radiations du visible ? :
 a) le rouge b) le vert c) le bleu d) toutes f) aucune

3) a) Sur le doc 1, affectez à chacune des 2 formules topologiques la formule brute et le nom d'usage correspondant : benzile et benzoïne. (/2)

3) b) Sur le doc 1, entourez sur la formule topologique du réactif la fonction qui sera modifiée, sur la formule topologique du produit la fonction correspondante obtenue. Sur le doc 1, donnez le nom des 2 fonctions que vous venez d'entourer. (/4)

4) Calculez les quantités de matière initialement introduites en benzoïne et en ion nitrate dans le ballon de 250 mL. (/5)

5) Complétez l'équation de réaction et le tableau d'avancement suivant (sauf les cases grises) :

Equation chimique		$1 \text{ C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{ NO}_3^- (\text{aq}) + \dots \text{ H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 1 \text{ C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 (\text{aq}) + \dots \text{ NO}_2 (\text{g}) + \dots \text{ H}_2\text{O} (\text{liq})$					
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
Etat initial	0	n ₁	n ₂	excès			
Etat final	x (max)	/0,25	/0,25	excès	/0,25	/0,25	

6) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, la benzoïne est le réactif limitant : (/4)

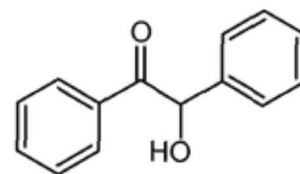
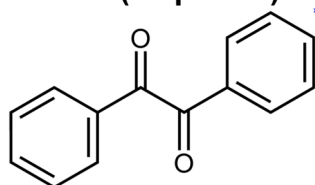
7) Précisez l'intérêt d'utiliser l'éthanol dans les 2 dernières étapes du protocole (doc2) : (/5)

8) Quelle est la masse de produit attendu, à la fin de la synthèse si la réaction est considérée comme totale ? (/4)

Correction :

III) La synthèse du benzile : (37 points)

Doc 1 :



Nom officiel : 1,2-diphényléthanedione (qui porte 2 fonctions cétone)

2-hydroxy-1,2-di(phényl)éthanone

Il vous sera demandé, un peu plus loin dans l'énoncé, de compléter les lignes suivantes :

Nom d'usage courant :

benzile

benzoine

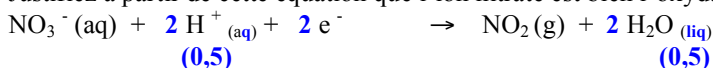
Formule brute :

C₁₄H₁₀O₂

C₁₄H₁₂O₂

1) Ecrire la demie équation électronique correspondant au couple NO₃⁻ (aq) / NO₂ (g).

Justifiez à partir de cette équation que l'ion nitrate est bien l'oxydant :



(/4)

(0,5) électrons du bon côté, (1,5) équation bien équilibrée

Définition d'un oxydant (1) : espèce chimique susceptible de capter un (ou plusieurs) électrons

2) Cochez parmi les réponses suivantes, celle qui vous paraissent correctes : (/6) **(1 pt par réponse sauf question 2)1) : 2 pts**

2) 1) La benzoine est : b) un réducteur

2) 2) Le benzile a pour formule brute : b) C₁₄H₁₂O₂

2) 3) L'espèce de couleur jaune est : a b) le benzile

2) 4) L'espèce de couleur jaune absorbe majoritairement quelles radiations du visible ? : le bleu

2) 5) L'espèce de couleur blanche absorbe, de manière prépondérante, quelles radiations du visible ? : f) aucune

3) a) Sur le doc 1, affectez à chacune des 2 formules topologiques la formule brute et le nom d'usage correspondant : benzile et benzoine. **(/2) (0,5*4)**

3) b) Sur le doc 1, entourez sur la formule topologique du réactif la fonction qui sera modifiée, sur la formule topologique du produit la fonction correspondante obtenue.

Sur le doc 1, donnez le nom des 2 fonctions que vous venez d'entourer. **(/4) (C de la fonction entouré ! 1*4)**

4) Calculez les quantités de matière initialement introduites en benzoine et en ion nitrate dans le ballon de 250 mL. (/5)

benzoine : **n₁ (0,5) = m₁ / M₁ (0,5) = 4,0 / 212 (2*0,5) = 0,019 mol (0,5)**

ion nitrate : **n₂ (0,5) = C₀ * V_S (0,5) = 14 * 10 * 10⁻³ (2*0,5) = 0,14 mol (0,5)**

en effet 1 mol d'acide nitrique dissous donne 1 mol d'ion nitrate et une mole d'ions hydrogène :



5) Complétez l'équation de réaction et le tableau d'avancement suivant (sauf les cases grises) :

Equation chimique		1 C₁₄H₁₂O₂ (aq) + 2 NO₃⁻ (aq) + 2 H⁺ (aq) → 1 C₁₄H₁₀O₂ (aq) + 2 NO₂ (g) + 2 H₂O (liq)					
Etat du système		Avancement		Quantités de matière (mol)			
Etat initial	0	n ₁	n ₂	excès			
Etat final	x (max)	n₁ - x (max)	n₂ - 2 x (max)	excès	x (max)	2x (max)	
		/0,25	/0,25		/0,25	/0,25	

6) Montrez, que si la réaction est considérée comme totale, la benzoine est le réactif limitant :

(/4)

Si la benzoine est le réactif limitant (0,25) alors n₁ - x (max)₁ = 0 soit x (max)₁ = n₁ = 19 mmol (1,5)

Si l'ion nitrate est le réactif limitant (0,25) alors n₁ - 2x (max)₂ = 0 soit x (max)₂ = n₂ / 2 = 140 / 2 = 70 mmol (1,5)

L'avancement maximal le plus petit correspond à la benzoine qui est donc le réactif limitant. (0,5)

7) Précisez l'intérêt d'utiliser l'éthanol dans les 2 dernières étapes du protocole (doc2) :

(/5)

L'éthanol est un bon solvant à chaud pour le benzile (1), mauvais solvant à froid (1), c'est pour cela qu'il a été choisi comme solvant de recristallisation (1). De plus, dans l'étuve la température est supérieure à la température d'ébullition de l'éthanol, ainsi les dernières traces de ce solvant vont être séparées du benzile. (2),

8) Quelle est la masse de produit attendu, à la fin de la synthèse si la réaction est considérée comme totale ? (/4)

n (benzile) = x (max) = 19 mmol

m (benzile) (0,5 mais -0,25 si pas d'indice ou pas de formule) = x (max) * M (benzile) (0,5*2)

= 0,019 (1) * 210 (1) = 4,0 g (0,5)