Ce document a été mis en ligne par l'organisme FormaV®.

Toute reproduction, représentation ou diffusion, même partielle, sans autorisation préalable, est strictement interdite.

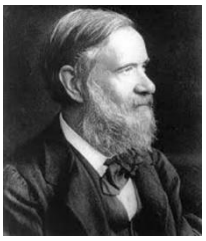
Pour consulter tous nos sujets d'annales et corrigés du Bac Général Physique + SVT, veuillez visiter :
bac-physique-svt.fr/annales-sujets-et-corriges

Bac Juin 2021 Métropole **Correction © https://labolycee.org**

EXERCICE A SYNTHÈSE DE CANNIZZARO (5 points)

En 1853, le chimiste italien Stanislao Cannizzaro développe une synthèse qui porte son nom, permettant d'obtenir l'alcool benzylique et l'ion benzoate à partir du benzaldéhyde. L'ion benzoate est transformé en acide benzoïque par acidification. L'acide benzoïque est une espèce chimique utilisée comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire et l'alcool benzylique, quant à lui, est utilisé comme antiseptique dans l'industrie pharmaceutique.

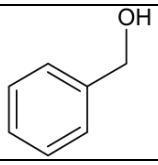
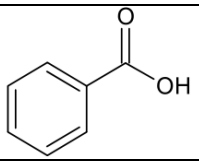
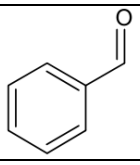
L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de Cannizzaro, puis les techniques permettant d'isoler et de contrôler la pureté des produits obtenus.



Stanislao Cannizzaro
Source : Wikipedia

Données :

- Espèces chimiques :

Nom	Alcool benzylique	Acide benzoïque	Benzaldéhyde
Formule topologique			
Formule semi-développée	$C_6H_5–CH_2–OH$	$C_6H_5–COOH$	$C_6H_5–CHO$
Température de fusion	– 15°C	122°C	– 26°C

- couples oxydant / réducteur :
  - ion benzoate / benzaldéhyde : $C_6H_5–COO^-$(aq) / $C_6H_5–CHO$ (aq) en milieu basique ;
  - benzaldéhyde / alcool benzylique : $C_6H_5–CHO(\ell)$ / $C_6H_5–CH_2–OH(\ell)$;
- densité de l'éther diéthylique liquide à 25°C par rapport à l'eau liquide : $d_{éther} = 0,71$;
- pK_A à 25°C du couple acide benzoïque $C_6H_5–COOH$(aq) / ion benzoate $C_6H_5–COO^-$(aq) : 4,2.

1. Modélisation de la synthèse de Cannizzaro

La synthèse de Cannizzaro peut être modélisée par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle un même réactif, le benzaldéhyde, est à la fois l'oxydant et le réducteur ; on parle alors de réaction de dismutation. L'équation de la réaction est la suivante :

$2\ C_6H_5–CHO\ (\ell) + HO^-\ (aq) \rightarrow C_6H_5–COO^-\ (aq) + C_6H_5–CH_2–OH\ (\ell)$

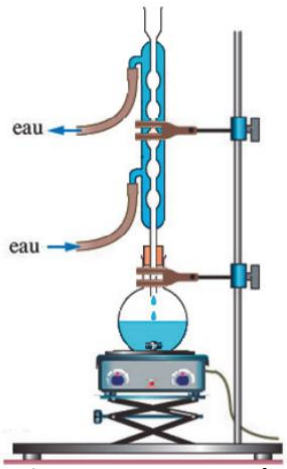
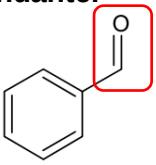


Figure 1. Montage à reflux choisi pour optimiser la synthèse de Cannizzaro

(0,5pt) 1.1. Recopier la formule topologique du benzaldéhyde, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.

Famille des aldéhydes



(0,5pt) 1.2. Justifier, en identifiant les couples oxydant / réducteur, que la réaction modélisant la synthèse de Cannizzaro est une dismutation.

Le sujet indique qu'une dismutation a lieu lorsqu'un même réactif, ici le benzaldéhyde, est à la fois l'oxydant et le réducteur.

Au regard des couples oxydant/réducteur, on remarque que l'acide benzoïque est un oxydant pour le couple benzaldéhyde / alcool benzylique : $C_6H_5–CHO(\ell)$ / $C_6H_5–CH_2–OH(\ell)$

et un réducteur pour le couple ion benzoate / benzaldéhyde : $C_6H_5–COO^-(aq)$ / $C_6H_5–CHO$ (aq).

(0,5pt) 2. Optimisation de la synthèse de Cannizzaro

Pour réaliser la synthèse de Cannizzaro, on mélange dans un ballon une solution d'hydroxyde de potassium et du benzaldéhyde commercial, puis on agite vigoureusement. On choisit de travailler avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium et d'utiliser le montage de la figure 1. Justifier ces choix expérimentaux pour optimiser la synthèse.

Solution concentrée d'hydroxyde de potassium :

La concentration en réactif est un facteur cinétique. En augmentant la concentration, on augmente la vitesse de disparition du benzaldéhyde.

On peut aussi penser qu'ainsi l'hydroxyde de potassium est introduit en excès, ce qui permet d'augmenter le rendement de la synthèse.

Utilisation d'un montage de chauffage à reflux

Le chauffage permet d'augmenter la température du milieu réactionnel. Or la température est un facteur cinétique, là encore en augmentant la température on augmente la vitesse de disparition du benzaldéhyde.

Le réfrigérant à boules en refroidissant les vapeurs évite les pertes de matière.

Agitation vigoureuse :

Elle facilite le mélange entre réactifs et donc permet d'optimiser la synthèse.

3. Séparation et contrôle de la pureté des produits de la synthèse

En fin de réaction, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on réalise une extraction liquide-liquide en utilisant de l'éther diéthylique comme solvant extracteur. Après décantation, on distingue une phase aqueuse et une phase organique non-miscibles que l'on sépare l'une de l'autre.

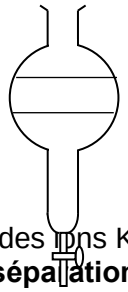
La phase organique est traitée ensuite grâce à un dispositif qui permet d'évaporer l'éther diéthylique présent et de récupérer un produit A sous forme liquide.

La phase aqueuse est placée dans un grand bécher placé dans un bain d'eau et de glace. On y verse goutte-à-goutte une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 2. On observe la formation d'un solide correspondant au produit B.

- solubilité des espèces chimiques dans l'eau et l'éther diéthylique :

Espèce chimique / Solvant	Alcool benzylique	Acide benzoïque	Ion benzoate	Benzaldéhyde
Eau	Insoluble	Peu soluble (solubilité : 2,9 $g·L^{-1}$ à 20°C et 1,7 $g·L^{-1}$ à 0°C)	Très soluble	Insoluble
Éther diéthylique	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble

(0,75pt) 3.1. Effectuer un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant les phases présentes et leurs compositions respectives après décantation.



Phase supérieure :

phase organique

éther diéthylique contenant l'alcool benzylique $C_6H_5–CH_2–OH$ (ℓ) (= produit A)

Phase inférieure :

phase aqueuse

eau contenant l'ion benzoate $C_6H_5–COO^-(aq)$ (et des ions $HO^-(aq)$ en excès et des ions $K^+(aq)$).

(0,5pt) 3.2. Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique pour effectuer la séparation des produits de la synthèse.

Les deux produits sont facilement séparés grâce à ce solvant car l'un y est soluble (l'alcool benzylique) mais l'autre non (l'ion benzoate).

(0,25pt) 3.3. Justifier que l'on veuille obtenir un pH inférieur à 2 pour la phase aqueuse.
On souhaite obtenir de l'acide benzoïque C_6H_5–CHO (aq) mais la phase aqueuse est tout d'abord basique et elle contient la base conjuguée C_6H_5–COO^-(aq).
En diminuant le pH en dessous de 2 celui-ci devient alors inférieur au pKa = 4,2. Ainsi l'acide benzoïque va prédominer.

(0,5pt) 3.4. Donner l'intérêt du bain d'eau et de glace.
Le tableau de données montre que la solubilité de l'acide benzoïque diminue quand la température diminue. Ainsi on récupérera plus d'acide benzoïque (produit B) sous forme solide à froid.

(0,5pt) 3.5. Citer une technique permettant d'isoler le produit B de la phase aqueuse.
Il suffit de procéder à une filtration, le solide sera recueilli dans le filtre.

Une chromatographie sur couche mince des produits A et B obtenus est réalisée sous une hotte aspirante. Tous les produits sont dissous à 1 % dans le dichlorométhane. La plaque est révélée à l'aide d'une lampe UV et le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 2.

(1) : produit A
(2) : alcool benzylique commercial
(3) : produit B
(4) : acide benzoïque commercial
(5) : benzaldéhyde commercial

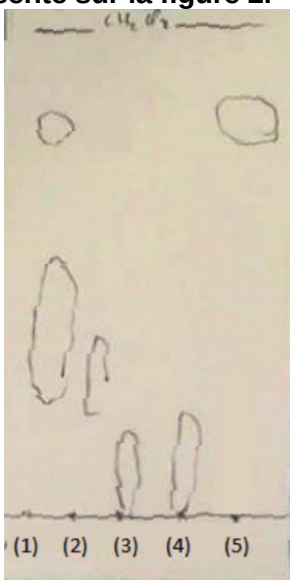


Figure 2. Chromatogramme obtenu

(0,25pt) 3.6. En utilisant le chromatogramme, conclure sur l'efficacité de l'étape de séparation des produits obtenus.
Les taches issues de A ou de B ne sont pas à la même hauteur, or une même espèce chimique migre à la même hauteur sur la plaque. Donc A et B ne contiennent pas les mêmes espèces.
On peut dire que A et B ont bien été séparés.

(0,75pt) 3.7. En utilisant le chromatogramme, conclure sur la pureté des produits obtenus.
Le produit A conduit à la formation de 2 taches. Il contient donc deux espèces chimiques. Il n'est pas pur.
(non demandé : il contient de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde qui n'aurait pas réagi totalement).
Le produit B conduit à la formation d'une unique tache. Il est pur. Il contient uniquement de l'acide benzoïque.

Copyright © 2027 FormaV®. Tous droits réservés.

FormaV® est une marque déposée auprès de l'INPI sous le numéro 5227897.

Ce document a été élaboré par FormaV® avec le plus grand soin afin d'accompagner chaque apprenant vers la réussite de ses examens. Son contenu (textes, graphiques, méthodologies, tableaux, exercices, concepts, mises en forme) constitue une œuvre protégée par le droit d'auteur.

Toute copie, partage, reproduction, diffusion ou mise à disposition, même partielle, gratuite ou payante, est strictement interdite sans accord préalable et écrit de FormaV®, conformément aux articles L.111-1 et suivants du Code de la propriété intellectuelle. Dans une logique anti-plagiat, FormaV® se réserve le droit de vérifier toute utilisation illicite, y compris sur les plateformes en ligne ou sites tiers.

En utilisant ce document, vous vous engagez à respecter ces règles et à préserver l'intégrité du travail fourni. La consultation de ce document est strictement personnelle.

Merci de respecter le travail accompli afin de permettre la création continue de ressources pédagogiques fiables et accessibles.