Synthèse de Cannizzaro

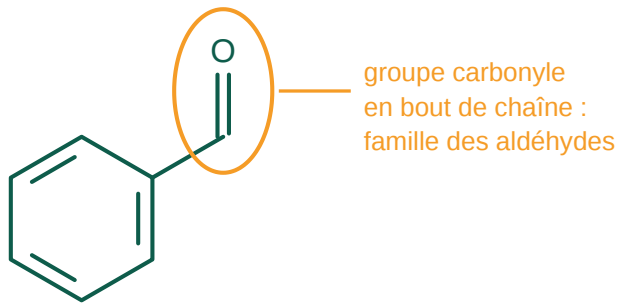
Bac 2021 Métropole Juin Sujet 1 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 55 min**

1.1 Recopier la formule topologique du benzaldéhyde, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.

Formule topologique : voir le schéma. Le groupe entouré est le groupe carbonyle $C{=}O$; son atome de carbone, en bout de chaîne, porte un atome d'hydrogène.

Le benzaldéhyde appartient à la famille des **aldéhydes**.

PIÈGE
Répondre « cétone » : le groupe carbonyle est le même, mais dans une cétone le carbone est lié à deux atomes de carbone. Ici il est lié à un seul carbone et à un H, non dessiné en formule topologique.



1.1 · Formule topologique du benzaldéhyde, groupe caractéristique entouré

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

Données utiles couples $C_6H_5{-}COO^-$ / $C_6H_5{-}CHO$ et $C_6H_5{-}CHO$ / $C_6H_5{-}CH_2{-}OH$

Dans le couple $C_6H_5{-}CHO$ / $C_6H_5{-}CH_2{-}OH$, le benzaldéhyde est l'**oxydant** : il est réduit en alcool benzylique.

Dans le couple $C_6H_5{-}COO^-$ / $C_6H_5{-}CHO$, le benzaldéhyde est le **réducteur** : il est oxydé en ion benzoate.

Dans l'équation, une molécule de benzaldéhyde sur les deux est réduite, l'autre est oxydée.

Le benzaldéhyde réagit à la fois comme oxydant et comme réducteur : c'est une dismutation.

COMPRENDRE
Dans l'écriture d'un couple, l'oxydant est toujours à gauche. Le benzaldéhyde est à gauche dans un couple et à droite dans l'autre : c'est ce qui permet la dismutation.

2 Justifier les choix expérimentaux (solution concentrée d'hydroxyde de potassium, montage à reflux de la figure 1) pour optimiser la synthèse.

Solution concentrée : la concentration d'un réactif (ici $\mathrm{HO^-}$) est un facteur cinétique ; plus elle est élevée, plus la transformation est rapide. L'ion $\mathrm{HO^-}$ est en outre apporté en excès, ce qui favorise la consommation du benzaldéhyde.

Montage à reflux : le chauffage élève la température, autre facteur cinétique, donc la transformation est accélérée. Le réfrigérant à boules condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : il n'y a pas de perte de matière.

Agitation vigoureuse : le benzaldéhyde est insoluble dans l'eau ; agiter multiplie les contacts entre les deux réactifs.

Ces choix rendent la synthèse plus rapide (concentration, température) sans perte de réactifs ni de produits (reflux).

PIÈGE
Écrire que chauffer « augmente le rendement ». La température et la concentration sont ici des facteurs cinétiques : elles réduisent la durée de la transformation. Le reflux, lui, évite les pertes.

3.1 Effectuer un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant les phases présentes et leurs compositions respectives après décantation.

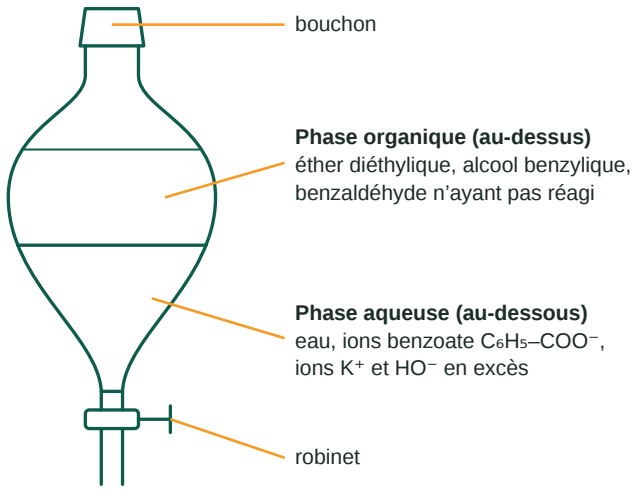
Données utiles $d_{\text{éther}} = 0{,}71$; tableau des solubilités

L'éther diéthylique est moins dense que l'eau ($0{,}71 < 1$) : la phase organique surnage.

L'alcool benzylique et le benzaldéhyde restant, insolubles dans l'eau et solubles dans l'éther, sont dans la phase organique. L'ion benzoate, insoluble dans l'éther et très soluble dans l'eau, est dans la phase aqueuse.

En haut : phase organique (éther, alcool benzylique) ; en bas : phase aqueuse (eau, ions benzoate, $\mathrm{K^+}$ et $\mathrm{HO^-}$).

PIÈGE
Placer la phase aqueuse en haut par habitude. La position se justifie toujours par la densité du solvant organique : au-dessus si $d < 1$, au-dessous si $d > 1$.



3.1 · Ampoule à décanter après décantation

3.2 Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique pour effectuer la séparation des produits de la synthèse.

Données utiles tableau des solubilités

L'éther diéthylique n'est pas miscible à l'eau : on obtient deux phases, séparables par décantation.

L'alcool benzylique est soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau, alors que l'ion benzoate est insoluble dans l'éther et très soluble dans l'eau.

Les deux produits se retrouvent dans deux phases différentes : l'éther extrait l'alcool benzylique et laisse l'ion benzoate dans l'eau.

MÉTHODE
Un solvant extracteur se justifie par deux critères : il n'est pas miscible au solvant de départ, et l'espèce à extraire y est bien plus soluble que dans ce solvant de départ.

3.3 Justifier que l'on veuille obtenir un pH inférieur à 2 pour la phase aqueuse.

Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{C_6H_5{-}COOH/C_6H_5{-}COO^-}) = 4{,}2$

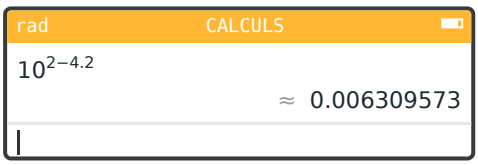
La phase aqueuse contient l'ion benzoate, base du couple. Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, c'est la forme acide qui prédomine.

Avec $\mathrm{pH} < 2$, on est plus de deux unités sous le $\mathrm{p}K_A$: $\dfrac{[\mathrm{C_6H_5{-}COO^-}]}{[\mathrm{C_6H_5{-}COOH}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A} < 10^{-2{,}2}$, soit moins de 1 %.

À $\mathrm{pH} < 2$, l'ion benzoate est presque entièrement converti en acide benzoïque, peu soluble dans l'eau, qui précipite (produit B).

COMPRENDRE
Sur un diagramme de prédominance, la frontière est à $\mathrm{pH} = 4{,}2$. Juste en dessous, les deux formes coexistent ; il faut s'en éloigner nettement pour que la conversion soit quasi totale.

À LA CALCULATRICE



3.4 Donner l'intérêt du bain d'eau et de glace.

Données utiles solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : $2{,}9\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ à 20 °C ; $1{,}7\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ à 0 °C

La solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau diminue quand la température baisse : $1{,}7\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ à 0 °C contre $2{,}9\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ à 20 °C.

À froid, il reste moins d'acide benzoïque dissous : on récupère davantage de solide B.

COMPRENDRE
Le bain glacé a un second rôle : la réaction entre l'acide chlorhydrique concentré et les ions $\mathrm{HO^-}$ en excès dégage de l'énergie thermique, que le bain évacue.

3.5 Citer une technique permettant d'isoler le produit B de la phase aqueuse.

Le produit B est un solide en suspension dans un liquide.

On l'isole par **filtration** (de préférence sous pression réduite, sur entonnoir Büchner).

3.6 En utilisant le chromatogramme, conclure sur l'efficacité de l'étape de séparation des produits obtenus.

Sur une même plaque, une espèce donnée migre toujours à la même hauteur.

Le dépôt (1) du produit A et le dépôt (3) du produit B ne donnent aucune tache à la même hauteur : A ne contient pas d'acide benzoïque, B ne contient pas d'alcool benzylique.

A et B n'ont aucune espèce en commun : la séparation des deux produits est efficace.

3.7 En utilisant le chromatogramme, conclure sur la pureté des produits obtenus.

Le produit A donne deux taches : l'une à la hauteur de l'alcool benzylique commercial (2), l'autre à la hauteur du benzaldéhyde commercial (5). A contient donc de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde qui n'a pas réagi.

Le produit B donne une seule tache, à la hauteur de l'acide benzoïque commercial (4).

Le produit A n'est pas pur (alcool benzylique mêlé de benzaldéhyde) ; le produit B est de l'acide benzoïque pur.

MÉTHODE

Lecture d'une CCM : on lit verticalement (nombre de taches d'un dépôt : pur ou mélange), puis horizontalement (même hauteur qu'un témoin : même espèce).