

# AGREGATION DE PHYSIQUE 2020-2021

Important : portez des gants de caoutchouc lorsqu'il y a manipulation de liquides ou solvants. Utilisez également un masque respiratoire pour les manipulations de produits chimiques.

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

## TP Chimie Organique 1

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

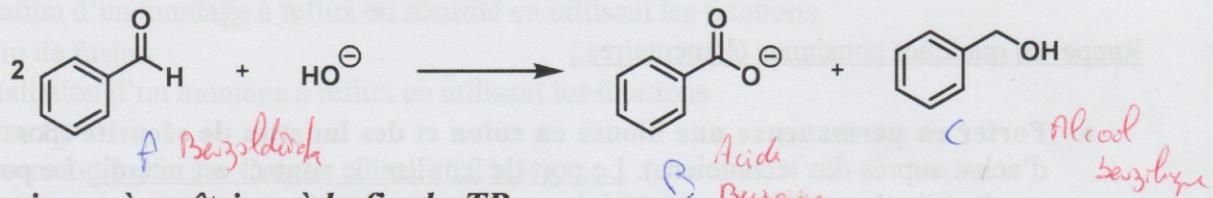
Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

Attention ! Les matériaux utilisés ne sont pas tous sans danger. Il est recommandé de faire une étude préalable de leur composition et de leur toxicité.

# MANIPULATION 1 (environ 2h30)

## Réaction de Cannizzaro

Cette manipulation permet de lancer la réaction de Cannizzaro et de séparer les produits formés. L'acide benzoïque sera ensuite caractérisé.



Techniques à maîtriser à la fin du TP :

Installation d'un montage à reflux en sécurité en utilisant les fixations (**Fiches 2 et 8**)

Peser des réactifs (**Fiche 3**)

Contrôle de l'avancement d'une réaction par CCM (**Fiche 16**)

Extraction (**Fiche 11**)

Séchage de la phase organique et filtration (**Fiche 12**)

Evaporateur rotatif (**Fiche 13**)

Réaliser un spectre IR (**Fiche 21**)

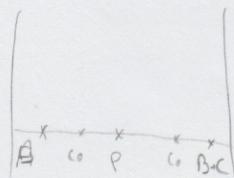
Point de fusion (**Fiche 17**)

Produits	Pictogramme	Sécurité
Acide benzoïque		H315-H318-H372 P260-P280-P305 + P351 + P338 + P310
Alcool benzylique		H302 + H332-H319 P261-P301 + P312 + P330-P304 + P340 + P312-P305 + P351 + P338
Solution d'acide chlorhydrique		H290-H314-H335 P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Ether diéthylique		H224-H302-H336 P210-P261
Hydroxyde de potassium		H290-H302-H314 P260-P280-P301 + P312 + P330-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338

### Matériel à disposition

- 1 erlenmeyer de 25 mL, 1 de 50 mL et 1 de 100 mL
- Ballon de 25 mL
- Cristallisoir
- Réfrigérant à eau
- Agitateur magnétique chauffant
- Ampoule à décanter de 100 mL
- Filtre papier
- Entonnoir Büchner
- Fiole à vide
- Papier pH
- Réfrigérant
- Cuve à CCM
- Capillaires

Produit fin de réact°: R  
4 Bezoldéide, Acide Benzoïque  
Alcool Benzylique



## Mode opératoire :

→ réaction exothermique

- Dans un erlenmeyer de 25 mL plongé dans un bain de glace et posé sur un agitateur magnétique, dissoudre 5 g d'hydroxyde de potassium dans 5 mL d'eau. L'agitation magnétique doit être réglée de façon à éviter les projections.



→ épauvette

- Quand la solution est homogène et à température ambiante, elle est versée dans le ballon de 25 mL placé sur l'agitateur magnétique chauffant (bain d'huile ou métallique).
- Prélever 5 mL de benzaldéhyde à la pipette jaugée, les introduire dans le ballon de 25 mL et adapter le réfrigérant sur le ballon.
- Le mélange blanchâtre est porté à reflux, sous agitation vigoureuse, pendant 1h30.
  - Pourquoi faut-il plonger l'erlenmeyer dans un bain de glace ?
  - Pourquoi le milieu réactionnel est-il porté au reflux ?
- L'avancement de la réaction est suivi par CCM dans un système d'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle.  
*NON!*
- Une fois la réaction terminée, le chauffage est coupé.
- Après l'arrêt du chauffage, on verse 5 à 10 mL d'eau jusqu'à obtention d'une solution homogène.
- Laisser revenir à température ambiante et extraire avec 4 portions de 15 mL d'ether diéthylique. On prendra soin de conserver la phase aqueuse.
  - Quelles sont les positions relatives des phases aqueuse et organique dans l'ampoule à décanter ? Quelle est leur composition ?

- La phase organique est séchée par agitation sur sulfate de magnésium anhydre, puis filtrée sur un coton. La solution limpide est recueillie dans le ballon de 100 mL et l'éther diéthylique est évaporé à l'évaporateur rotatif, l'huile restante constitue l'alcool benzylique.



- Pendant ce temps, la phase aqueuse, placée dans l'erlenmeyer de 50 mL est refroidie dans un bain de glace. Celle-ci est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré. La réaction est exothermique. Le pH est contrôlé par l'emploi de papier indicateur. A pH = 6, un solide blanc apparaît.

*faire attention : - refroidir  
- agiter  
- ajouter au pipette HC ! (buvette au pipette)*

- Laisser reposer quelques instants, puis filtrer les cristaux blancs sur Büchner. Ces cristaux d'acide benzoïque sont lavés à l'eau froide puis séchés. Quelques cristaux peuvent être récupérés pour réaliser une CCM ainsi qu'une mesure du point de fusion pendant la recristallisation.

L'acide benzoïque est caractérisé par son pont de fusion  $T_{fus} = 122^\circ\text{C}$ .

- Pourquoi lave-t-on les cristaux avec de l'eau ?
- Comment pourraient-on interpréter une température de fusion inférieure à celle reportée dans la littérature ? Et pour une température supérieure ?

Spectres IR :

- Acide benzoïque :  $\nu_{C=O} = 1690 \text{ cm}^{-1}$
- Alcool benzyllique :  $\nu_{O-H} = 3300 \text{ cm}^{-1}$   
 $\nu_{C-O} = 1030 \text{ cm}^{-1}$

$pK_a$  (Acide benzoïque) = 4,2

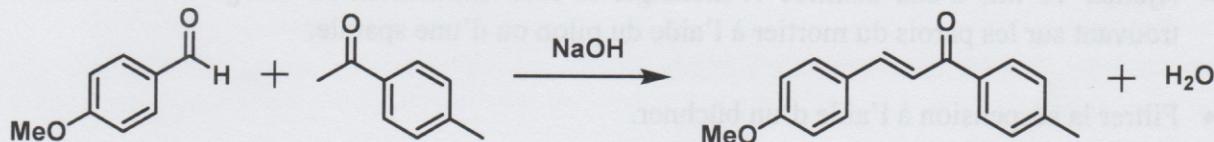
Points de réflexion et exploitation de la synthèse

- Quel est le réactif limitant ?
- Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction de Cannizzaro (celui-ci sera vu en cours plus tard dans l'année).
- Comment pourraient-on réduire le benzaldéhyde autrement que par la réaction de Cannizzaro ?
- Quelle réaction aurait lieu si au lieu du benzaldéhyde on partait d'un aldéhyde énolisable c'est-à-dire possédant un hydrogène en  $\alpha$  ?
- Déterminer les nombres d'oxydation des réactifs et produits. Ecrire les demi-équations électroniques. Qu'appelle-t-on une réaction de dismutation ?
- D'après les CCM réalisées, pourquoi observez-vous 2 taches pour le benzaldéhyde commercial ?

# MANIPULATION 2 (environ 1h30)

## Synthèse d'une chalcone

Cette manipulation permet de synthétiser et caractériser la (*E*)-3-(4-méthoxyphényl)-1-(4-méthylphényl)-prop-2-én-1-one puis de réaliser une purification par recristallisation.



### *Techniques à maîtriser à la fin du TP :*

Peser des réactifs (**Fiche 3**)

Filtration (**Fiche 14**)

Réalisation d'une CCM (**Fiche 16**)

Point de fusion (**Fiche 17**)

Recristallisation (**Fiches 8 et 15**)

Produits	Pictogramme	Phrases de sécurité
Ethanol 95 %		H225-H319 P210-P305 + P351 + P338-P370 + P378-P403 + P235
p-anisaldéhyde		
4-méthylacétophénone		H302-H315 P301 + P312 + P330
1,3-diphénylprop-2-én-1-one		H302-H319-H335 P261-P305 + P351 + P338
Hydroxyde de sodium		H290-H314 P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Ether diéthylique		H224-H302-H336 P210-P261
Pentane		H225-H304-H336-H411 P210-P261-P273-P301 + P310-P331

### *Matériel à disposition*

- Mortier en porcelaine et pilon
- 1 éprouvette graduée de 10 mL
- Entonnoir bûchner
- Fiole à vide
- 2 bêchers de 50 mL
- Spatule
- Cuve CCM
- Plaque poreuse
- Capillaires
- Ballon de 25 mL
- Ampoule de coulée
- Réfrigérant
- Agitateur magnétique chauffant

## Mode opératoire

- Dans un mortier en porcelaine, placer 680mg de 4-méthoxybenzalhédyde, 670 mg de 4-méthylacétophénone et 200 mg de NaOH solide.
- Broyer le mélange pendant 5-10 min jusqu'à ce que le mélange se solidifie et se morcelle en petits fragments. (le mélange doit rapidement devenir jaune pâteux)
- Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout intimement en délogeant le solide se trouvant sur les parois du mortier à l'aide du pilon ou d'une spatule.
- Filtrer la suspension à l'aide d'un büchner.
- Rincer le mortier et le pilon avec 5 mL d'eau distillée froide qui sont aussi filtrés. Laver le solide avec une nouvelle portion de 5 mL d'eau distillée froide.
- Sécher le solide avec une plaque poreuse.

- Caractériser la chalcone obtenue :

Point de fusion

CCM : éluant pentane/diéthyléther

IR

Si vous avez le temps vous pouvez aussi réaliser un spectre RMN de votre composé et le comparer avec un spectre théorique.

- Recristalliser le solide obtenu dans de l'éthanol.

### Points de réflexion et exploitation de la synthèse

- Quel est le réactif limitant ?
- Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- Quels sont les sous-produits qui peuvent être formés ?
- Le spectre RMN de la chalcone donne les signaux suivants :  
7,91 (d, J = 7,8 Hz ; 2 H) ; 7,76 (d, J = 15,6 Hz ; 1 H) ; 7,58 (d, J = 8,6 Hz ; 2 H) ; 7,40 (d, J = 15,6 Hz ; 1 H) ; 7,28 (d, J = 8,0 Hz ; 2 H) ; 6,92 (d, J = 8,6 Hz ; 2 H) ; 3,84 (s ; 3 H) ; 2,42 (s ; 3 H)

Déterminer quels signaux correspondent aux protons aromatiques, au  $-\text{CH}_3$  et au  $-\text{OCH}_3$ .