

# CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

---

SESSION DE 2001

---

## CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

(Classes de Terminales CLPI)

DEUXIEME PARTIE

Durée : 6 heures

---

### AUTOUR DE L'ANILINE

**PARTIE A**

#### CHIMIE INORGANIQUE

Dosage d'une solution aqueuse d'aniline

**PARTIE B**

#### CHIMIE ORGANIQUE

Première étape de la synthèse d'un médicament à partir d'un dérivé de l'aniline

## PARTIE A

### CHIMIE INORGANIQUE

#### Dosage d'une solution aqueuse d'aniline

L'aniline est un intermédiaire extrêmement important de l'industrie des colorants, un des plus connus étant l'indigo, utilisé dans la fabrication des blue-jeans. L'aniline est aussi un précurseur industriel qui entre dans la fabrication de révélateurs photographiques, cirages, résines, vernis, parfums, antioxydants ainsi que dans la synthèse de nombreux produits organiques et pharmaceutiques (sulfamides). L'aniline est préparée par réduction du nitrobenzène, ou par chauffage du phénol et de l'ammoniac en présence de catalyseurs.

#### Données à 25 °C

##### Masse molaire :

Aniline :  $M = 93,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  :  $M = 106,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

##### Solubilité de l'aniline:

$s = 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

##### Valeurs de pKa :

acide  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{pK}_{a1} = 6,4$        $\text{pK}_{a2} = 10,3$

aniline       $\text{pK}_{a1} = 4,6$

##### Zone de virage de l'hélianthine :

Rose pour  $\text{pH} < 3,1$

Orange pour  $\text{pH} > 4,4$

##### Potentiel standard d'oxydoréduction :

$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$  : 1,48 V

$\text{Br}_2/\text{Br}^-$  : 1,09 V

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : 0,08 V

$\text{I}_2/\text{I}^-$  : 0,62 V

NB : pour simplifier, on écrit  $\text{I}_2$  et non pas  $\text{I}_3^-$  pour la formule du diode en solution aqueuse en présence d'ions iodure.

##### Relation mathématique :

$$\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

##### Toxicologie :

###### Aniline :

Dangereux pour l'environnement. Toxique

R20-21-22-40-48-50 Toxique par inhalation, contact avec la peau, par ingestion, possibilité d'effets irréversibles. Très toxique pour les organismes aquatiques.

S28-36/37-45-61 Porter des vêtements appropriés, gants, éviter les rejets à l'évier.

###### Bromate de potassium :

Toxique. Comburant.

R9-25-45 Peut exploser en mélange avec un combustible. Cancérigène. Toxique par ingestion.

S53-45 Eviter l'exposition. En cas d'accident ou de malaise consulter un médecin.

###### Dibrome :

Très toxique. Corrosif.

R 26-35 Très toxique par inhalation. Provoque de graves brûlures.

S7/9-26-45 En cas d'accident ou de malaise consulter un médecin. En cas de contact avec les yeux, rincer abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

# 1. Etalonnage d'une solution d'acide chlorhydrique par pesée de carbonate de sodium

## 1.1. Principe

L'étalonnage de la solution d'acide chlorhydrique se fera à l'aide de solutions étalons de carbonate de sodium préparées par pesée de carbonate de sodium RP. L'indicateur choisi pour repérer l'équivalence est l'hélianthine.

### Question 1

Donner l'équation associée à la réaction de dosage et justifier le choix de l'indicateur coloré.

### Question 2

Calculer la masse approximative  $m$  (g) de carbonate de sodium nécessaire à la préparation de  $V = 100 \text{ cm}^3$  d'une solution étalon qui réagisse volume à volume avec la solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire voisine de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Pourquoi ne procède-t-on pas par pesée directe de carbonate de sodium ?

## 1.2. Mode opératoire

Peser avec précision une masse  $m_1$  de carbonate de sodium voisine de la valeur calculée. Introduire le solide dans une fiole de volume  $V = 100,0 \text{ cm}^3$  et ajuster au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. Préparer de même une deuxième solution étalon de carbonate de sodium.

Placer dans un erlenmeyer :

- $E_1 = 10,00 \text{ cm}^3$  de la première solution étalon de carbonate de sodium,
- Quelques gouttes d'hélianthine.

Verser la solution d'acide chlorhydrique à la burette jusqu'au virage. Soit  $V_1$  le volume équivalent.

Procéder de même avec la deuxième solution étalon.

## 1.3. Questions

### Question 3

Donner la relation littérale qui exprime la concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique  $C_{ac}$  en fonction notamment de  $m_1$ ,  $V_1$ ,  $V$ ,  $E_1$  et  $M$  masse molaire du carbonate de sodium.

## 1.4. Résultats

Remplir la feuille de résultats et calculer la concentration molaire de la solution d'acide chlorhydrique  $C_{ac}$ .

## 2. Dosage conductimétrique de la solution S d'aniline par la solution d'acide chlorhydrique précédemment étalonnée

### 2.1. Mode opératoire

Dans un bécher, introduire :

- $E_2 = 10,00 \text{ cm}^3$  de la solution S,
- $200 \text{ cm}^3$  d'eau permutée.

Introduire la sonde conductimétrique.

Soit G la conductance de la solution contenue dans le bécher, tracer l'évolution de la conductance G en fonction du volume de solution d'acide chlorhydrique versé.

Déterminer le volume équivalent  $V_2$ .

### 2.2. Questions

#### Question 4

Écrire l'équation de la réaction de dosage. En déduire la relation littérale donnant la concentration en aniline  $C_{\text{aniline}}$  en fonction de  $C_{\text{ac}}$ ,  $V_2$  (volume équivalent),  $E_2$  (prise d'essai).

#### Question 5

Justifier l'ajout des  $200 \text{ cm}^3$  d'eau permutée.

#### Question 6

Justifier qualitativement l'allure de la courbe de dosage conductimétrique obtenue ainsi que la position du point d'équivalence.

#### Question 7

Donner l'allure de la courbe de dosage obtenue si l'on avait suivi la transformation chimique par pH-métrie. Quel matériel aurait-il fallu utiliser ? A votre avis, la pH-métrie est-elle une technique adaptée à ce dosage ? Justifier.

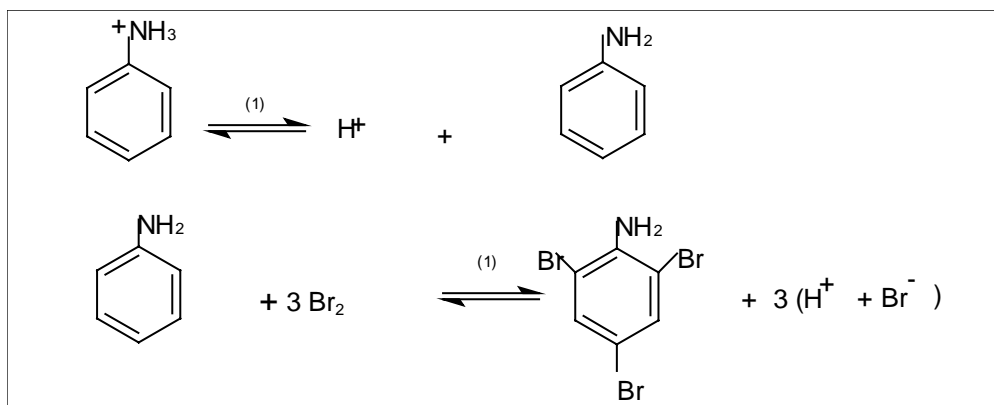
### 2.3. Résultats

Remplir la feuille de résultats et calculer la concentration molaire  $C_{\text{aniline}}$  en aniline dans la solution S.

## 3. Dosage de la solution S d'aniline par formation de la 2,4,6-tribromoaniline

L'aniline peut-être tribromée rapidement et quantitativement en présence de dibrome en excès produit in situ par réaction du bromate de potassium sur du bromure de potassium. On détermine alors la quantité de matière dibrome en excès en ajoutant à la solution de l'iodure de potassium en excès et en titrant en retour le diiode libéré par une solution de thiosulfate en présence de thiodène ou d'empois d'amidon.

Le titre exact de la solution de thiosulfate de sodium ainsi que celui de la solution de bromate de potassium seront précisés par les examinateurs.



La formation du précipité de 2,4,6-tribromoaniline déplace les deux équilibres précédents dans le sens (1).

### 3.1. Mode opératoire

Diluer 10 fois la solution S d'aniline, soit S' la solution obtenue.

Dans trois erlenmeyers à col rodé de 250 cm<sup>3</sup>, introduire :

- E<sub>3</sub> = 25,00 cm<sup>3</sup> de solution S',
- E<sub>4</sub> = 25,00 cm<sup>3</sup> de la solution de bromate de potassium,
- 0,5 g de bromure de potassium,
- 5 mL d'acide sulfurique 3 mol.dm<sup>-3</sup>.

**Boucher immédiatement.** Agiter. Laisser reposer 15 minutes en agitant périodiquement.

Ajouter alors **rapidement** 2,5 g d'iodure de potassium et **reboucher immédiatement.** Agiter pour dissoudre l'iodure de potassium. Laisser reposer 5 minutes à l'obscurité en agitant de temps en temps.

#### Question 8

Indiquer les dispositions à prendre, si l'erlenmeyer contenant le dibrome formé in situ venait à se briser.

##### 3.1.1. Dosage colorimétrique

Doser la solution contenue dans deux des trois erlenmeyers par la solution de thiosulfate de sodium et ajouter, au moment opportun, environ 1 cm<sup>3</sup> d'empois d'amidon ; soit V<sub>3</sub> le volume versé à l'équivalence.

##### 3.1.2. Dosage potentiométrique

Introduire dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup>, avec de l'eau permutée, la solution contenue dans le troisième erlenmeyer. Introduire alors une électrode au calomel et une électrode de platine et les relier à un voltmètre. Tracer la courbe représentant l'évolution de la différence de potentiel ΔE mesurée entre les électrodes en fonction du volume de la solution de thiosulfate versé. Déterminer le volume équivalent V<sub>3</sub>'.

### 3.2. Questions

#### Question 9

Ecrire les équations des réactions chimiques associées aux transformations chimiques ayant lieu successivement dans l'erlenmeyer.

Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

#### Question 10

Exprimer la concentration molaire en aniline, C'<sub>aniline</sub>, de la solution S' en fonction de V<sub>3</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub>, C<sub>Bromate</sub> et C<sub>thiosulfate</sub>. En déduire la concentration molaire en aniline, C<sub>aniline</sub>, de la solution S en fonction de C'<sub>aniline</sub>.

### 3.3. Résultats

Remplir la feuille de résultats et calculer la concentration molaire en aniline dans S.

#### Question 11

Rédiger une conclusion.