

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2005

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

(Classes de Terminales STL - CLPI)

PARTIE A

CHIMIE ORGANIQUE

Oxydation du 4-nitrotoluène en acide 4-nitrobenzoïque











On se propose de mettre en œuvre une réaction d'oxydoréduction pour synthétiser l'acide 4-nitrobenzoïque ou acide paranitrobenzoïque, espèce utilisée comme intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques telles que la benzocaïne et la procaine (agents anesthésiques à usage externe). Lors de la réaction de synthèse, on réalise l'oxydation du groupement méthyle ($\text{H}_3\text{C}-$) du **4-méthylnitrobenzène**, appelé aussi **paranitrotoluène**, par le **dichromate** de potassium dihydraté en milieu **acide sulfurique** concentré.

Les différents produits chimiques utilisés pour cette réaction ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, paranitrotoluène et H_2SO_4) ont un degré de toxicité, d'inflammation ou de pollution non négligeable. Il est donc nécessaire de tenir compte, lors de la mise en œuvre du procédé, des risques d'accidents éventuels pouvant entraîner de graves conséquences.

MATIERES PREMIERES

- 4-nitrotoluène : 16 g
- dichromate de potassium : 46 g
- acide sulfurique concentré : 60 mL
- solution d'acide sulfurique à 5 % en volume: 100 mL
- solution d'hydroxyde de sodium à 5 % en masse : 100 mL
- solution d'acide sulfurique à 15 % en volume : 100 mL
- acide éthanoïque glacial pour recristallisation
- éluant pour C.C.M. : acétate d'éthyle (+ 3 gouttes d'acide éthanoïque) : 30 mL

DONNEES

Produit	Masse molaire en g.mol ⁻¹	T _{EB} (sous 760 mmHg) en °C.	Densité (à 20°C)	T _{FUS} en °C.	Solubilité(s)	Critères toxicologiques
4-nitrotoluène	137,13	238	-	51-54	Dans l'eau 0.35 g/l (20°C) Soluble dans l'acide éthanoïque	  T Xn R : 23/24/25-33-51/53 S : 28A-37-45-61
Acide 4-nitrobenzoïque	167,12	-	-	237-240	Insoluble dans l'eau Dans l'acide éthanoïque : peu soluble à froid et soluble à chaud.	 Xi R22-36/37/38 : S26
Dichromate de potassium	262,10	-	-	-	Dans l'eau 236g/100 mL	 T+  E  C R: 49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53 S: 53-45-60-61
Acide sulfurique concentré	98,13	-	1,8	-	Réaction de solubilisation dans l'eau exothermique	 C R : 35 S : 1/2-26-30-45
Solution d'hydroxyde de sodium à 5 %	-	-	-	-	-	 C R : 34-35-36/38 S : 1/2-26-37/39-45
Acide éthanoïque	60,13	118	-	16,7	Solubilité dans l'eau: infinie	 C R: 10-35 S: 1/2-23-26-45
Acétate d'éthyle	-	-	-	-	Soluble dans l'eau	 F R : 11 S : 2-16-23-29-33

SYNTHESE ET EXPLOITATION

1. Oxydation

Dans un ballon tricol de 500 mL, contenant déjà 46 g de dichromate de potassium dihydraté, muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée introduire 16 g de paranitrotoluène, ainsi que 100 mL d'eau.

Ajouter, sous vive agitation, en un 10 minutes environ, 60 mL d'acide sulfurique concentré au moyen de l'ampoule de coulée.

Lorsque tout l'acide a été introduit, porter doucement à **ébullition** pendant vingt minutes, à l'aide d'un chauffe-ballon. Il est important de ne pas trop chauffer sinon les ions sulfate forment avec les ions chrome (III) une épaisse mousse qui risque de provoquer le débordement du réacteur et d'altérer le produit de la réaction. Il faut également noter que si le système d'agitation est défaillant, il se forme une croûte de paranitrotoluène dans le réacteur et le rendement peut s'en trouver diminué. Il peut se former aussi un dépôt blanc dans le réfrigérant.

Refroidir puis verser avec précautions le mélange réactionnel dans 200 mL d'eau glacée. L'acide 4-nitro benzoïque précipite.

Filtrer sur büchner et laver le solide obtenu avec 100 mL d'eau.

2. Traitements du produit brut

2.1. Action d'une solution d'acide sulfurique à 5 % en volume

Introduire le solide finement divisé dans un bécher de 300 mL, ajouter environ 100 cm³ d'acide sulfurique à 5% en volume et **chauffer au bain marie** sous **vive agitation** durant 10 minutes pour bien dissoudre les sels de chrome. Il peut se former au fond du bécher une solide pâteux.

Refroidir le milieu réactionnel en prolongeant l'agitation, puis filtrer sur büchner. Essorer le produit obtenu après l'avoir lavé avec au moins 150 mL d'eau froide. Le produit brut peut former un solide compact et grossièrement granuleux.

2.2. Action d'une solution d'hydroxyde de sodium à 5 % en masse

Broyer au mortier, si nécessaire, puis introduire le solide précédemment obtenu dans un bécher de 200 mL et y ajouter une solution d'hydroxyde de sodium à 5% en masse jusqu'à l'obtention d'un milieu basique. Agiter vigoureusement manuellement et vérifier que le milieu est franchement basique.

Filtrer sur büchner la solution.

2.3. Action d'une solution d'acide sulfurique à 15 % en volume

Sous agitation vigoureuse, verser le filtrat dans 200 mL de solution d'acide sulfurique à 15 % en volume.

Contrôler l'acidité du milieu.

Filtrer **avec précautions** sur büchner. Laver à l'eau les cristaux obtenus puis les essorer **convenablement**.

Peser le produit humide. Soit *m* sa masse.

3. Purification

Prélever alors une masse m_1 (de l'ordre de 2 g) et la sécher à l'étuve à 100°C jusqu'à masse constante. Soit m_1' la masse de l'échantillon brut sec.

Faire un autre prélèvement de masse m_2 (de l'ordre de 2 g également) de produit humide et le recristalliser dans l'acide acétique glacial. Soit m_2' la masse de l'échantillon recristallisé sec.

4. Caractérisation

4.1. Point de fusion

Prendre le point de fusion du produit sec recristallisé au banc de Köffler.

4.2. C.C.M.

Utiliser une plaque chromatographie sur couche mince de gel de silice sensible aux rayonnements U.V.. La phase mobile est constituée d'acétate d'éthyle (et 3 gouttes d'acide acétique).

Les échantillons de référence de 4-nitrotoluène et d'acide 4-nitrobenzoïque ont été préparés dans l'éthanol et placés dans des tubes à hémolyse.

Préparer des échantillons de produits de synthèse recristallisé sec et brut sec en solution dans l'éthanol.

Déposer les échantillons des deux composés de référence et des produits de synthèse sur la plaque chromatographique.

Procéder à l'élution.

Sécher le chromatogramme au sèche-cheveux.

Exploiter la C.C.M. sous rayonnement U.V. ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Remplir la feuille **annexe 1** (à rendre avec la copie).

5. Exploitation

5.1. Le couple rédox mis en jeu pour l'élément chrome étant le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, écrire l'équation de réaction de la synthèse de l'acide 4-nitrobenzoïque à partir des demi-équations électroniques.

5.2. Sachant que le potentiel standard E^0 (par rapport à E.S.H.) du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ vaut 1,33 V, prévoir si celui du couple acide 4-nitrobenzoïque/4-nitrotoluène est au-dessus ou en dessous. Justifier votre réponse en supposant que l'étape 1 de la synthèse a été réalisée à $\text{pH} = 0$.

5.3. Sous quelle forme se trouve le produit synthétisé dans l'étape 2.2. ?

5.4. Quel est le solide blanc formé lors de l'action d'une solution d' H_2SO_4 à 15 % dans le 2.3. ?
Ecrire l'équation de réaction correspondante

5.5. Justifier le choix du solvant de recristallisation.

5.6. Rappeler le principe d'une chromatographie sur couche mince.

5.7. Pourquoi est-il possible de la révéler sous lumière ultra-violette à $\lambda = 254 \text{ nm}$?

5.8. Du 4-nitrotoluène et de l'acide 4-nitrobenzoïque, lequel est le plus polaire ? Justifier votre réponse en vous aidant du chromatogramme.

5.9. Commenter le rendement obtenu.

Annexe 1 à rendre avec la copie

Numéro candidat :

Nom :

Quantités de matière (donner masses et quantités de matière des réactifs et du produit de synthèse attendu)		
4-nitrotoluène	Dichromate de potassium	
Réactif limitant	Masse d'acide 4-nitrobenzoïque attendue	
Masses obtenues		
P.F. du produit purifié	Masse $m =$	Masse $m_2 =$
	Masse $m_1 =$	
	Masse $m_1' =$	Masse $m_2' =$
	Taux d'humidité : $T_H = \frac{m_1 - m_1'}{m_1} =$	Volume de recristallisation
Rendements		
Rendement recristallisation R_{REC}		
Rendement global R_{TOTAL}		
C.C.M.		
Coller la plaque C.C.M.		