

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 8 : Colorants et arômes\* (suite\*\*)

### Préparation et réactions de l'acide picrique (manipulation)

#### I - Documentation

I-1 Référence : Reims, 1991

I-2 Index thématique : phénols, dérivés nitrés, réactions de substitution aromatique, complexes de transfert de charge, colorants, explosifs

I-3 Utilisation : manipulation délicate, classes terminales techniques

I-4 Prolongements : voir « *Chimie des odeurs et des couleurs* », M. Capon *et al.*, édité par « Cultures et Techniques », IUFM, 23 rue du Recteur Schmitt, 44072 Nantes Cedex 03, 1993

I-5 Données

La manipulation concerne l'acide picrique

ou 2,4,6-trinitrophénol

Masse molaire : 229,11 g.mol<sup>-1</sup>

Ce produit est, à la température ordinaire, un solide jaune pâle, fondant à 121-122 °C. Il était utilisé, il y a une vingtaine d'années, pour le pansement des brûlures superficielles (solution aqueuse à 1/100). L'acide picrique a été le premier colorant de synthèse employé dès la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle pour la teinture de la soie, puis de la laine. A l'état pulvérulent, il a été utilisé comme explosif pour le chargement des obus (mélinite).

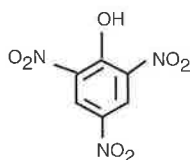
L'acide picrique donne avec les bases des picrates (ionisés) et, avec de nombreux hydrocarbures aromatiques, des picrates solides à température de fusion caractéristique, par exemple :

83 °C pour le picrate de benzène,

90 °C pour le picrate de toluène,

100 °C pour le picrate d'éthylbenzène,

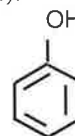
150 °C pour le picrate de naphthalène.



Ces composés sont des complexes de transfert de charge, l'acide picrique jouant le rôle d'accepteur d'électrons et l'hydrocarbure aromatique, de donneur d'électrons.

Enfin, la présence de groupes nitro NO<sub>2</sub> entraîne un renforcement très marqué de l'acidité de la fonction phénol, ce qui donne à une solution d'acide picrique un comportement de monoacide fort (pK<sub>A</sub> = 0,4).

Le phénol (ou benzénol)



Masse molaire : 94,11 g.mol<sup>-1</sup>

Le phénol pur se présente sous forme d'une masse cristalline incolore, fondant à 41 °C et bouillant à 182 °C sous la pression atmosphérique.

Il est hygroscopique. Il se dissout dans l'eau (8,7 % en masse à 25 °C, en toutes proportions à 66 °C).

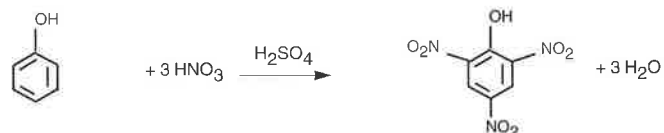
Il est doué d'une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre.

Il se colore rapidement en jaune, rouge ou brun à l'air ou en présence d'impuretés.

Il est toxique et corrosif.

#### II - Préparation de l'acide picrique

La synthèse sera effectuée par action de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique sur le phénol :



La réaction est une substitution électrophile sur le noyau aromatique par l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (cation nitryle) provenant de l'acide nitrique



Dans certains cas, la nitration des phénols procède par l'intermédiaire d'une sulfonation suivie de la substitution de NO<sub>2</sub> à SO<sub>3</sub>H.

\* Extrait du 2<sup>e</sup> Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup> Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de *L'Actualité Chimique*, p. 41-49.

\*\* La 1<sup>re</sup> partie de ce chapitre est parue dans le n° 4 (avril 1997, p. 25-28).

## II.1 - Précautions

Il faut éviter tout contact du phénol avec la peau : l'emploi de gants est **INDISPENSABLE** tout au long de la manipulation.

L'utilisation d'acides concentrés (mélange sulfonitrique) oblige à manipuler **SOUS LA HOTTE** et à porter des lunettes.

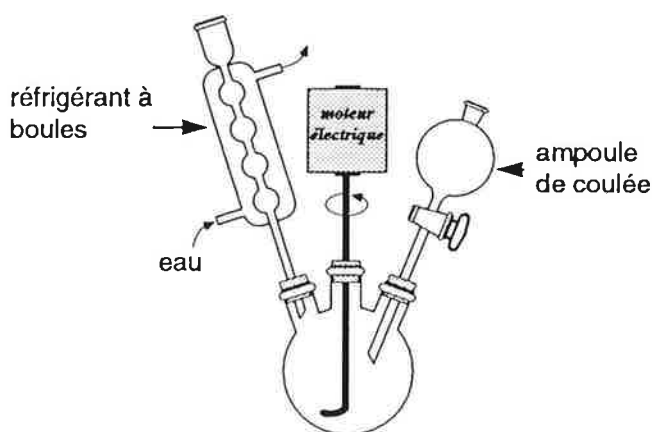
Enfin, il faut signaler immédiatement à un des enseignants toute anomalie ou toute incertitude relative au mode opératoire.

**ATTENTION** : éviter un refroidissement excessif qui entraînerait le blocage de la réaction ; si on continue l'addition de réactifs, la réaction peut ensuite devenir explosive !

## II.2 - Mode opératoire

Peser directement dans un ballon tricol de 100 cm<sup>3</sup> une masse exactement connue de l'ordre de 1 g de phénol ; y introduire un barreau aimanté. Placer le ballon dans une cuvette remplie d'eau glacée disposée sur un agitateur magnétique.

Réaliser le montage représenté ci-contre :



Verser dans l'ampoule de coulée environ 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (mesurés à l'éprouvette graduée). Mettre en route l'agitateur et faire couler lentement l'acide sulfurique.

Après la fin de l'addition, continuer à agiter quelques minutes et préparer pendant ce temps un mélange sulfonitrique en versant lentement 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré dans environ 20 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré.

Opérer dans un erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, sous la hotte, dans une cuvette remplie d'eau glacée. Mettre ce mélange sulfonitrique dans l'ampoule de coulée et commencer à introduire lentement goutte à goutte dans le ballon tricol.

Lorsque le tiers environ du mélange est versé, enlever le bain d'eau glacée, le remplacer par un bain d'eau froide et continuer l'addition en maintenant l'agitation (l'addition demande au total une vingtaine de minutes).

A la fin de l'addition, remplacer le bain d'eau froide par un béccher rempli d'eau chaude (80 à 100 °C).

Au bout de 5 à 7 minutes, enlever le béccher d'eau chaude, laisser refroidir quelques minutes, puis verser doucement le mélange dans un grand béccher contenant environ 350 cm<sup>3</sup> d'eau distillée glacée.

L'acide picrique cristallise progressivement. Filtrer sur verre fritté en utilisant la trompe à eau, rincer l'acide picrique avec 5 à 6 cm<sup>3</sup> d'eau distillée glacée préalablement acidifiée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

**Le solide sera séché sur une feuille de papier filtre, puis transvasé dans un cristallisateur (ou une boîte de Pétri) préalablement taré. Déterminer la masse obtenue. Mesurer la température de fusion au banc de Kofler (l'acide picrique pur fond à 122 °C). Calculer le rendement de la préparation.**

## II.3 - Résultats :

**Masse de phénol utilisée :  $m_1 =$**

**Masse d'acide picrique obtenue :  $m_2 =$**

**Calcul de rendement :**

$$\rho = \frac{m_2}{m_{\text{théorique}}} = \frac{m_2}{\frac{229}{94} m_1} = \frac{94}{229} \frac{m_2}{m_1} = \frac{33 \text{ à } 49 \%}{(\text{moyenne : } 37 \%)}$$

**Température de fusion :  $T_F = 119\text{-}122 \text{ °C}$**

## III - Identification d'hydrocarbures aromatiques par leur picrate

### III-1 Mode opératoire

Dissoudre dans un erlenmeyer de 25 cm<sup>3</sup> environ 0,5 g de naphthalène dans environ 5 cm<sup>3</sup> d'éthanol.

Chauffer au bain-marie jusqu'à solubilisation totale.

Dissoudre dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> environ 2 g d'acide picrique dans 25 cm<sup>3</sup> d'éthanol.

Chauffer également au bain-marie.

Prélever à l'éprouvette graduée environ 5 cm<sup>3</sup> de la seconde solution, les verser dans l'erlenmeyer de 25 cm<sup>3</sup>.

Refroidir sous courant d'eau froide.

Filtrer le solide apparu sur verre fritté en utilisant la trompe à eau.

Laver le solide avec un peu d'éthanol.

Sécher une partie des cristaux à l'aide d'une feuille de papier filtre.

Mesurer la température de fusion au banc de Kofler.

**Parmi les trois hydrocarbures fournis directement en solution dans l'éthanol et dont il faut penser à relever les numéros, trouver en reprenant le test ci-dessus celui ou ceux qui sont des hydrocarbures aromatiques.**

**Dans chaque cas où le test est positif, filtrer le précipité comme ci-dessus, mesurer la température de fusion pour identifier l'hydrocarbure aromatique mis en évidence.**

## III-2 Résultats

$T_F$  mesurée du picrate de naphthalène :

Numéros des flacons	Présence d'un hydrocarbure aromatique	$T_F$	Nom de l'hydrocarbure

## IV - Dosage de l'acide picrique

## IV.1 - Mode opératoire

On déterminera la pureté d'un échantillon d'acide picrique du commerce.

Peser exactement environ 500 à 600 mg de l'échantillon à analyser directement dans le bécher de 100 cm<sup>3</sup> qui sera utilisé pour le dosage. Étalonner le pHmètre, mettre en place les électrodes, remplir la burette de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de titre connu (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

Relever les valeurs numériques de la courbe pH = f(volume de NaOH).

Tracer la courbe sur du papier millimétré, déterminer l'abscisse du point d'équivalence et calculer le pourcentage d'acide picrique contenu dans l'échantillon analysé.

## IV.2 - Résultats

Masse pesée : m =

Volume d'équivalence : v =

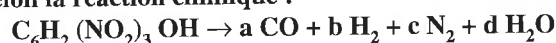
Dans m g d'acide picrique pur, il y a  $\frac{m}{229,11}$  mol.

Dans m g de l'échantillon à analyser, il y a n mol d'acide picrique pur. La solution de NaOH ajoutée correspond à  $10^{-4}v$  mol. On a donc  $n = 10^{-4}v$

$$\text{Pourcentage} = \frac{10^{-4}v}{\frac{m}{229,11}} = 100 \frac{229,11 n}{m}$$

## V - Questions supplémentaires

V.1 - Un des premiers colorants synthétiques, l'acide picrique (2,4,6-trinitrophénol) est fabriqué industriellement. Sachant que celui-ci se décompose violemment selon la réaction chimique :



déterminer les coefficients a, b, c et d dans cette réaction.

$$R : a = 6$$

$$b = 1/2$$

$$c = 3/2$$

$$d = 1$$

V.2 - Calculer le volume gazeux libéré par la décomposition de 1 g de cet acide.

R : Masse molaire de l'acide picrique : 229,11 g.mol<sup>-1</sup>

1 mole d'acide picrique dégage (a + b + d) moles de gaz soit 9 moles.

$$V_{\text{gaz}} = \frac{2,4 \times 9}{229,11} = 0,88 \text{ L (à } 0^\circ\text{C sous P = 760 mmHg)}$$

Rouen, 1989

## Synthèse du benzoate de méthyle (manipulation)

## I - Documentation

I-1 Référence : Rouen, 1989

I-2 Index thématique : alcools, acides, esters, estérification, parfums

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : préparation du triphénylméthanol (*Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 248)

I-5 Données

Les caractéristiques des principaux produits utilisés sont rassemblées dans le *tableau* de la page suivante.

	Acide benzoïque	Méthanol	Benzoate de méthyle
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	122,13	32,04	136,16
Température de fusion (°C)	122,4	- 93,9	- 12,3
Température d'ébullition (°C)	249	64,96	199,6
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	—	0,7914	1,0888
pK <sub>A</sub>	4,19	16	—
Solubilité dans l'eau	ε	∞	i
Solubilité dans l'éthanol	ts	∞	s
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	∞	∞
Solubilité dans la propanone	s	∞	
Solubilité dans le benzène	ts	ts	
Solubilité dans le méthanol	s	—	s

Symboles de solubilité :

p = peu soluble, s = soluble, ts = très soluble, ∞ soluble en toutes proportions

## II - Intérêt de la manipulation

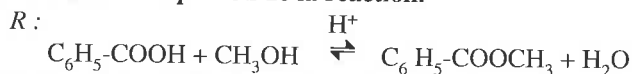
Le benzoate de méthyle existe dans diverses huiles essentielles naturelles (ylang-ylang, œillet, etc.). C'est un liquide à odeur forte, aromatique, de caractère pharmaceutique. Il est utilisé en parfumerie.

## III - Mode opératoire

### III.1- Préparation du mélange réactionnel

Peser 20,0 g d'acide benzoïque et les dissoudre dans 50 à 60 cm<sup>3</sup> de méthanol. Ajouter lentement, avec précaution, 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (d = 1,82). Introduire le mélange froid dans une fiole jaugée de 100 cm<sup>3</sup> et ajuster au trait de jauge avec du méthanol. Prélever exactement 50,0 cm<sup>3</sup> de la solution initiale, les introduire dans un ballon sec de 250 cm<sup>3</sup> et ajouter quelques grains de pierre ponce. Adapter sur ce ballon un réfrigérant à boules et porter le mélange à reflux pendant une heure.

#### III-1-1 Écrire l'équation de la réaction.



#### III.1.2 - Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré ?

R : L'estérification est une réaction athermique, lente et limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester. Elle est catalysée par les ions H<sup>+</sup> provenant de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### III.1.3 - Pourquoi le mélange doit-il être refroidi avant d'être introduit dans la fiole jaugée ?

R : Le mélange chaud pourrait provoquer une variation du volume de la fiole jaugée par suite de la dilatation, d'où une erreur sur le volume.

#### III.1.4 - Quel est le rôle de la pierre ponce ?

R : La pierre ponce (corps poreux) régularise l'ébullition en facilitant la formation de bulles gazeuses grâce à l'air occlus.

#### III.1.5 - Que signifie « chauffer à reflux » ?

R : Chauffer à volume constant à ébullition par condensation des vapeurs et retour du liquide condensé dans le ballon.

### III.2 - Dosage de l'acidité totale du mélange

L'estérification est pratiquement négligeable à la température ambiante malgré la présence du catalyseur.

Prélever à la pipette 5,0 cm<sup>3</sup> du mélange initial contenu dans la fiole jaugée et les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter environ 10 cm<sup>3</sup> de méthanol et quelques gouttes de phénolphthaléine. Doser avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,25 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'au virage de l'indicateur (si un précipité apparaît, ajouter un peu de méthanol). Effectuer deux essais concordants. Noter le volume v<sub>1</sub> de solution de NaOH versé.

#### III-2-1 Que peut-on dire de la force de l'acide benzoïque (pK<sub>A</sub> = 4,19) ?

R : L'acide benzoïque est un acide faible.

#### III.2.2 - Pourquoi parle-t-on d'acidité totale ?

R : Le mélange contient l'acide benzoïque (réactif) et l'acide sulfurique (catalyseur).

#### III.2.3 - Pourquoi ajoute-t-on du méthanol ?

R : L'acide benzoïque est nettement plus soluble dans le mélange eau + méthanol que dans l'eau, ce qui facilite le dosage.

#### III.2.4 - Quel est le rôle de la phénolphthaléine ?

R : La phénolphthaléine sert d'indicateur coloré pour mettre en évidence le point d'équivalence.

### III-3 Traitement du mélange réactionnel après reflux

Arrêter le chauffage et laisser revenir le mélange à température ambiante. Prélever alors à la pipette 5,0 cm<sup>3</sup> du mélange réactionnel, les introduire dans un erlenmeyer, ajouter 10 à 15 cm<sup>3</sup> de méthanol, quelques gouttes de phénolphaléine et doser comme précédemment par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,25 mol.L<sup>-1</sup>. Noter le volume v<sub>2</sub> de solution de NaOH versé.

Le mélange réactionnel restant est versé sur environ 50 cm<sup>3</sup> d'eau contenus dans un bécher. Décanter et éliminer la couche aqueuse (remarque importante : éviter d'agiter trop fortement le mélange, il en résulterait une émulsion rendant lente la décantation).

Laver la couche organique successivement avec 50 cm<sup>3</sup> d'une solution d'hydrogénécarbonate de sodium à 5 % (attention à la surpression dans l'ampoule !), puis 50 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Peser l'ester obtenu (masse m<sub>3</sub>).

III-3-1 Quel est le rôle de la solution d'hydrogénécarbonate ?

R : L'hydrogénécarbonate permet d'extraire les acides du mélange réactionnel sous forme d'ions solubles dans l'eau.

III-3-2 Pourquoi lave-t-on la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium ?

R : Le chlorure de sodium augmente la densité de la couche aqueuse et la tension interfaciale : la décantation est facilitée (« relargage »).

III-3-3 Quel est le rôle du sulfate de magnésium ?

R : Mg SO<sub>4</sub> anhydre est un desséchant.

## IV - Exploitation des résultats

IV-1- Dosage de l'acidité totale :

IV-1-1 Calculer le nombre de moles n<sub>1</sub> de H<sup>+</sup> susceptibles d'être libérés dans 5 cm<sup>3</sup> du mélange initial. En déduire le nombre de moles n<sub>1</sub>' de H<sup>+</sup> dans 50 cm<sup>3</sup>.

$$R : n_1 = 0,25 v_1 \cdot 10^{-3}$$

$$n_1' = 0,25 v_1 \cdot 10^{-2}$$

IV-1-2 Calculer le nombre de moles n<sub>0</sub> d'acide benzoïque dans 50 cm<sup>3</sup> du mélange initial.

$$R : n_0 = \frac{20}{100} \cdot \frac{50}{122,13} = 0,082 \cdot 10^{-1}$$

IV-1-3 Comparer n<sub>1</sub>' et n<sub>0</sub>. Commenter ce résultat (3 lignes au maximum).

R : On s'attend à ce que n<sub>1</sub>' soit supérieur à n<sub>0</sub>

### IV-2 Séparation du produit

IV-2-1 Calculer le nombre de moles n<sub>2</sub> de H<sup>+</sup> susceptibles d'être libérées dans 5 cm<sup>3</sup> du mélange réactionnel. En déduire le nombre de moles n<sub>2</sub>' de H<sup>+</sup> dans 50 cm<sup>3</sup>.

$$R : n_2 = 0,25 v_2 \cdot 10^{-3}$$

$$n_2' = 0,25 v_2 \cdot 10^{-2}$$

IV-2-2 Déduire des questions précédentes le nombre de moles n<sub>3</sub> d'acide benzoïque ayant réagi.

R : n<sub>3</sub> = n<sub>1</sub>' - n<sub>2</sub>' (l'acide benzoïque peut libérer 1 H<sup>+</sup> par mole).

IV-2-3 Quelle masse d'ester m<sub>1</sub> pouvez-vous espérer obtenir (dans l'hypothèse d'une séparation parfaite) ?

$$R : m_1 = 136,16 n_3$$

IV-2-4 Quelle masse d'ester m<sub>2</sub> auriez-vous obtenue si le rendement de la réaction était de 100 % ?

R : 1 mole d'acide benzoïque donnerait 1 mole d'ester, d'où :

$$m_2 = \frac{20}{50} \cdot 50 \cdot \frac{136,16}{122,13} = 11,15 \text{ g}$$

IV-2-5 Quelle masse d'ester m<sub>3</sub> avez-vous réellement obtenue ? Calculer le rendement r de la réaction.

$$R : m_3 =$$

$$\rho = 100 \frac{m_3}{m_2} =$$

IV-2-6 Comparer les masses m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> et m<sub>3</sub> et faites un rapide commentaire de vos résultats (5 lignes au maximum).

R : On s'attend à : m<sub>2</sub> > m<sub>1</sub> > m<sub>3</sub>  
le rendement de la réaction est inférieur à 100 %  
le rendement de l'extraction est inférieur à 100 %.

LYON VANNES ET RACCORDS

ZAC du Chêne - 1, allée des Alisiers - Case 32  
69673 BRON Cédex