

BTS CHIMISTE

Session 2001

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE

- Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N° 4

PREPARATION DU 2-NITROPHENOL ET DU 4-NITROPHENOL

Le 2-nitrophénol et le 4-nitrophénol sont obtenus par nitration du phénol.

I. MODE OPERATOIRE

I.1- Réaction de nitration

- ◆ Dans un réacteur de 500 mL, muni d'une agitation, d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre (et éventuellement d'un piège à vapeurs nitreuses), introduire 20 g de nitrate de sodium et 50 mL d'eau.
- ◆ Ajouter 14 mL d'acide sulfurique concentré. Refroidir à 20 °C.
- ◆ Verser une solution de phénol dans l'eau (fournie préparée : 12,5 g de phénol dans 5 mL d'eau) par petites fractions dans le réacteur, en agitant énergiquement et en maintenant la température entre 20 °C et 25 °C.
- ◆ Poursuivre l'agitation 15 minutes après la fin de l'addition.
- ◆ Ajouter 100 mL d'eau sous forte agitation.
- ◆ Laisser reposer, puis décanner (avec ou sans ampoule à décanner ; mettre des gants, impérativement).
- ◆ Laver la phase organique avec 20 mL d'eau froide.

I.2- Obtention du 2-nitrophénol

Le 2-nitrophénol seul est entraîné par hydrodistillation.

- ◆ Effectuer un montage d'hydrodistillation.
- ◆ Introduire la phase organique dans le ballon et ajouter environ 100 mL d'eau.
- ◆ Faire l'hydrodistillation en évitant l'engorgement du réfrigérant. Filtrer le distillat.
- ◆ Purifier le 2-nitrophénol par recristallisation dans un mélange éthanol-eau. Refroidir dans la glace.
- ◆ Filtrer. Sécher à l'air. Peser le 2-nitrophénol purifié.

I.3- Obtention du 4-nitrophénol

- ◆ Ajouter, au contenu du ballon d'hydrodistillation refroidi, 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 100 g.L⁻¹. Vérifier que le pH est supérieur à 7.
- ◆ Ajouter environ 2 g de noir de carbone. Porter à ébullition 10 minutes, puis filtrer à chaud.
- ◆ Concentrer le filtrat, en évaporant environ 30 mL d'eau, par une distillation simple.
- ◆ Refroidir le résidu dans un bain de glace : le 4-nitrophénolate de sodium cristallise. Filtrer.
- ◆ Dissoudre les cristaux dans 50 mL d'acide chlorhydrique à 37 % dilué au dixième en portant à ébullition. Effectuer, si nécessaire, une filtration à chaud.
- ◆ Refroidir dans un bain de glace : le 4-nitrophénol cristallise.
- ◆ Filtrer. Sécher. Peser le 4-nitrophénol.

I.4-Contrôles de pureté

1-4.1 Déterminer la température de fusion du 4-nitrophénol.

1-4.2 Effectuer une chromatographie sur couche mince en déposant sur une même plaque :

- phénol (commercial)
- 2-nitrophénol (commercial et préparé)
- 4-nitrophénol (commercial et préparé).

Solvant : acétone ; *éluant* : toluène / éthanol (80 / 20) ;
plaque : gel de silice ; *révélation* : UV.

II Données

Les températures de changement d'état sont données pour une pression de 1,013 bar.

- Phénol : ***toxique par contact avec la peau, en cas d'ingestion ; provoque des brûlures.***

M = 94,1 g.mol⁻¹ T_{eb} = 182 °C T_f = 40,5 °C pKa = 10,0

Très soluble dans l'éthanol, l'éther, et l'acétone ; moyennement soluble dans l'eau.

Peut être entraîné à la vapeur d'eau.

- 2-nitrophénol : ***nocif en cas d'ingestion ; irritant pour les yeux et la peau.***

M = 139,1 g.mol⁻¹ pKa = 7,2 T_f = 45 °C

Soluble dans l'éthanol, l'éther et l'acétone.

Soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'eau froide.

Peut être entraîné à la vapeur d'eau.

- 4-nitrophénol : ***nocif par inhalation, en cas d'ingestion, par contact avec la peau.***

M = 139,1 g.mol⁻¹ pKa = 7,1 T_f = 114 °C

Soluble dans l'éthanol, l'éther, l'acétone ; légèrement soluble dans l'eau froide.

Ne peut pas être entraîné à la vapeur d'eau.

- Ethanol : ***très inflammable***

T_{eb} = 78,5 °C

Très soluble dans l'eau.

- Nitrate de sodium : ***oxydant puissant susceptible de provoquer un feu ou une explosion.***

M = 85,0 g.mol⁻¹

- Acide sulfurique concentré : ***provoque de graves brûlures.***

M = 98,1 g.mol⁻¹ d = 1,83 95% en masse

III QUESTIONS

1. Réaction

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction de nitration du phénol en 2-nitrophénol.
- 1.2. Justifier brièvement l'orientation de la réaction.
- 1.3. Expliquer pourquoi il est nécessaire de contrôler la température.
- 1.4. Indiquer la nature des produits présents dans la phase organique en fin de réaction.
- 1.5. Préciser le rôle du lavage à l'eau.

2. Obtention du 2-nitrophénol

- 2.1. Donner une méthode permettant d'empêcher l'engorgement du réfrigérant.
- 2.2. Donner la composition de l'hydrodistillat.
- 2.3. Justifier la technique de purification du 2-nitrophénol.
- 2.4. Calculer le rendement en 2-nitrophénol (en supposant que la réaction conduit uniquement au 2-nitrophénol)

3. Obtention du 4-nitrophénol

- 3.1. Indiquer le rôle de l'addition de solution d'hydroxyde de sodium.
- 3.2. Indiquer l'intérêt de concentrer le filtrat.
- 3.3. Préciser le rôle de l'addition de solution d'acide chlorhydrique.
- 3.4. Calculer le rendement en 4-nitrophénol (en supposant cette fois que la réaction conduit uniquement au 4-nitrophénol)

4. Contrôles de pureté

- 4.1. Rappeler brièvement (moins de trois lignes) le principe de la chromatographie sur couche mince.
- 4.2. Interpréter la CCM obtenue et conclure.

5. Etude spectroscopique

- 5.1. Les spectres notés **A** et **B** (page 5/8) sont les spectres IR du 2-nitrophénol et du phénol : attribuer à chaque composé son spectre IR en indiquant les différences essentielles entre les deux spectres.
- 5.2. Les spectres notés **C** et **D** (page 6/8) sont les spectres RMN du ^1H relatifs au 2-nitrophénol et au 4-nitrophénol. Indiquer les signaux, sur les spectres RMN, permettant d'attribuer les spectres notés **C** et **D** aux composés correspondants.
- 5.3. Interpréter avec précision le spectre RMN noté **D**.

FEUILLE DE RESULTATS

I. 2-NITROPHENOL

Masse : $m_1 =$

Aspect :

Rendement en 2-nitrophénol : $R_1 =$

II. 4-NITROPHENOL

Masse : $m_2 =$

Aspect :

Température de fusion : $T_{f2} =$

Rendement en 4-nitrophénol : $R_2 =$

III. CCM

Phénol commercial : $Rf_1 =$

2-nitrophénol commercial : $Rf_2 =$

4-nitrophénol commercial : $Rf_3 =$

2-nitrophénol préparé : $Rf_4 =$

4-nitrophénol préparé : $Rf_5 =$

Plaque de CCM à coller

SPECTRES IR

A

nombre d'onde (cm^{-1})

B

nombre d'onde (cm^{-1})

SPECTRES RMN DU ^1H

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine et imine	Valence	3100-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	3300-3310	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3000-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{tét} -H	Valence	2800-3000	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
-NO ₂	Valence	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N=N	Valence	1500-1400	f
N-H amine ou amide	<i>Déformation</i>	1560-1640	F ou m
C _{tét} -H	<i>Déformation</i>	1415-1470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	<i>Déformation</i>	1365-1385	F ; 2 bandes
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	<i>Déformation</i>	950-1000	F
(Z)	<i>Déformation</i>	650-770	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique			
o-disubstitué	<i>Déformation</i>	735-770	F
m-disubstitué	<i>Déformation</i>	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	<i>Déformation</i>	800-860	F
C _{tri} -H aromatique			
trisubstitué	<i>Déformation</i>	770-800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685-720	
1,2,4	<i>Déformation</i>	860-900	F et m ; 2 bandes
1,3,5	<i>Déformation</i>	800-860 810-865 et 675-730	F ; 2 bandes

F: fort ; m: moyen ; f: faible

On distingue les atomes de carbone tétraédriques (notés C_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di})

SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		