

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2010

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

(Classes de Terminales STL - CLPI)

DEUXIEME PARTIE

Durée : 6 heures

Le nitrite de sodium : dosage et utilisation

Le nitrite de sodium dérive formellement d'un acide faible instable, l'acide nitreux.

Il peut être obtenu par réduction du nitrate de sodium par le plomb, ou comme sous-produit lors de la synthèse industrielle de l'acide nitrique.

Il est employé pour la conservation et le traitement de la viande. Son utilisation alimentaire est réglementée, car la présence d'ions nitrite dans le sang empêche l'hémoglobine de fixer convenablement le dioxygène. Ce dysfonctionnement appelé « méthémoglobinémie » entraîne notamment la « maladie bleue » du nourrisson. Afin d'éviter ces risques sanitaires, la teneur en ions nitrate dans l'eau potable est réglementée, en raison de la capacité des ions nitrate à se transformer en ions nitrite.

Il est aussi utilisé pour l'obtention de sels de diazonium, qui sont des intermédiaires de synthèse essentiels dans l'industrie des colorants organiques. La première partie de l'épreuve expérimentale fait appel au nitrite de sodium dans le cadre d'une synthèse organique. Dans la deuxième partie de l'épreuve, un dosage des ions nitrite est proposé.

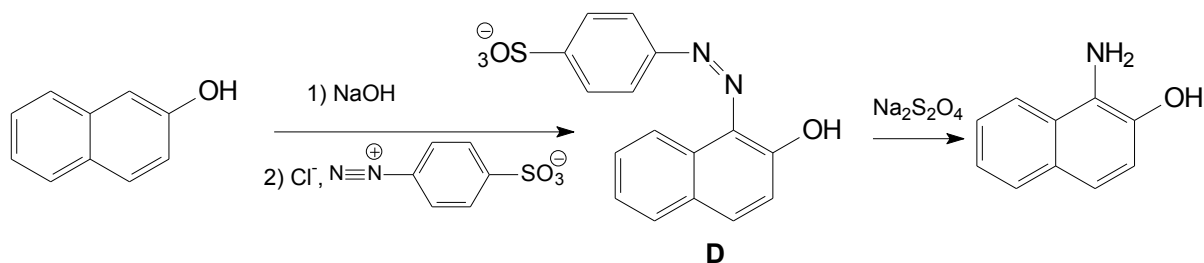
Première partie : Synthèse du 1-aminonapht-2-ol.

Deuxième partie : Dosage en retour d'une solution de nitrite de sodium.

Les deux parties sont indépendantes : il vous appartient de gérer au mieux votre temps afin de réaliser la totalité des manipulations de cette épreuve.

Première partie - Chimie organique

Le 1-aminonapht-2-ol est préparé par action du β -naphtol sur le sel de diazonium de l'acide sulfanilique. On obtient un composé diazoïque **D** qui est ensuite réduit par le dithionite de sodium.



I Préparation du 1-aminonapht-2-ol

1. Préparation du sel de diazonium

Dans un erlenmeyer de 200 mL, introduire 3,3 g d'acide sulfanilique. Ajouter 100 mL d'eau et 3,5 mL d'acide chlorhydrique à 6 mol.L^{-1} . Introduire un barreau aimanté et agiter cette solution en chauffant vers $40-60 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à solubilisation totale de l'acide sulfanilique. Refroidir progressivement la solution à $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le flacon contenant 1,45 g de nitrite de sodium, ajouter un minimum d'eau pour dissoudre le nitrite de sodium. Ajouter cette solution goutte à goutte à la solution précédente : l'addition doit durer 5 min (Le mélange réactionnel reste dans la glace). Laisser agiter 10 min. Le sel de diazonium précipite.

2. Préparation du naphtolate de sodium

Dans un bécher de 500 mL, placer 3 g de β -naphtol, 0,91 g d'hydroxyde de sodium. Ajouter 200 mL d'eau et placer dans le bécher un barreau aimanté. Mettre sous agitation.

On obtient une solution légèrement rosée. Refroidir la solution à $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Préparation du composé diazoïque **D**

Ajouter lentement la solution de sel de diazonium à la solution de naphtolate de sodium maintenue dans la glace et sous agitation soutenue. Le mélange réactionnel devient rouge : le composé diazoïque **D** s'est formé.

Rincer l'erlenmeyer ayant contenu le sel de diazonium avec 10 mL d'eau glacée. Laisser agiter une dizaine de minutes en laissant la solution obtenue revenir à température ambiante.

4. Réduction du composé diazoïque

Toujours sous agitation, chauffer vers $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et ajouter 3,44 g d'hydroxyde de sodium. Attendre 5 min puis ajouter en une seule fois, 9,8 g de dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) : la solution se décolore et le 1-aminonapht-2-ol précipite. Couper le chauffage et laisser sous agitation encore 10 min.

Refroidir alors le mélange dans la glace jusqu'à température ambiante. Ajuster le pH à 7 avec la solution d'acide chlorhydrique à environ 2 mol.L^{-1} si nécessaire.

Filtrer le solide et le laver avec un peu d'eau glacée. Soit m_0 la masse de produit brut humide obtenu.

Placer la moitié du solide (masse m_1) à l'étuve à 80 °C jusqu'à obtenir une masse constante (masse m_1').

5. Purification du 1-aminonapht-2-ol

Dans un bécher de 200 mL, introduire l'autre moitié (masse m_2) dans un mélange contenant 100 mL d'eau, 3 mL d'acide chlorhydrique concentré et 2 g de chlorure d'étain (SnCl_2). Mettre sous agitation et ajouter 2 g de noir animal. Porter le mélange à 60 °C pendant 10 min en maintenant l'agitation.

Filtrer la solution chaude sur büchner puis transvaser le filtrat dans un bécher de 200 mL. Refroidir le filtrat jusqu'à température ambiante et amener à pH voisin de 7 avec une solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L⁻¹.

Refroidir cette solution jusqu'à cristallisation complète et filtrer le solide ainsi obtenu. Laver les cristaux avec un peu d'eau glacée. Essorer le solide et le mettre à sécher à l'étuve (masse m_2').

6. Contrôle de pureté du 1-aminonapht-2-ol

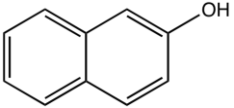



Ce contrôle de pureté s'effectue par chromatographie sur couche mince sur plaque de silice.

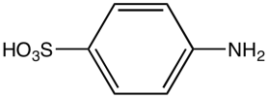







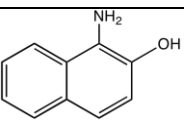




Déposer des solutions à environ 1 % massique dans l'éthanol des composés suivants :

- β -naphtol commercial (fourni) : Référence 1
- 1-aminonapht-2-ol commercial (fourni) : Référence 2
- 1-aminonapht-2-ol synthétisé brut
- 1-aminonapht-2-ol synthétisé pur

L'éluant est un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (60/40), la révélation est faite sous UV à 254 nm.

II Données :

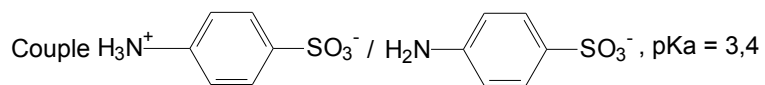
Composé	Formule	M (g.mol ⁻¹)		Phrases de risques
β naphtol		144,17	 Xn - Nocif  N - Dangereux pour l'environnement	R20/22 50 S24/25 61
dithionite de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	174,11	 Xn - Nocif	R7 22 31 S7/8 26 28A 43 ^E

acide sulfanilique		173,19	 Xi - Irritant	R36/38 43 S24 37
Composé	Formule	M (g.mol ⁻¹)		Phrases de risques
Nitrite de sodium	NaNO ₂	69	 T - Toxique  N - Dangereux pour l'environnement  O - Comburant	R8 25 50 S 45 61
chlorure stanneux dihydraté	SnCl ₂ - 2H ₂ O		 Xn - Nocif	R22 36/37/38 S26 37/39
hydroxyde de sodium	NaOH	40	 C - Corrosif	R35 S26 37/39 45
Acide chlorhydrique 6 mol.L ⁻¹	HCl	37	 Xi - Irritant	R36/37/38 S26 37/39
1-amininapht-2-ol		159		
Ethanol			 F - Facilement inflammable	R 11 S 7-1
Cyclohexane			 F - Facilement inflammable	R : 11-38-50/53-65-67 S : 9-16-25-33-60
Acétate d'éthyle			 Xi - Irritant  F - Facilement inflammable	R : 11-36-66-67 S : 16-26-33

1-aminonapht-2-ol : $pK_{a1} = 5,2$; $pK_{a2} = 8,8$

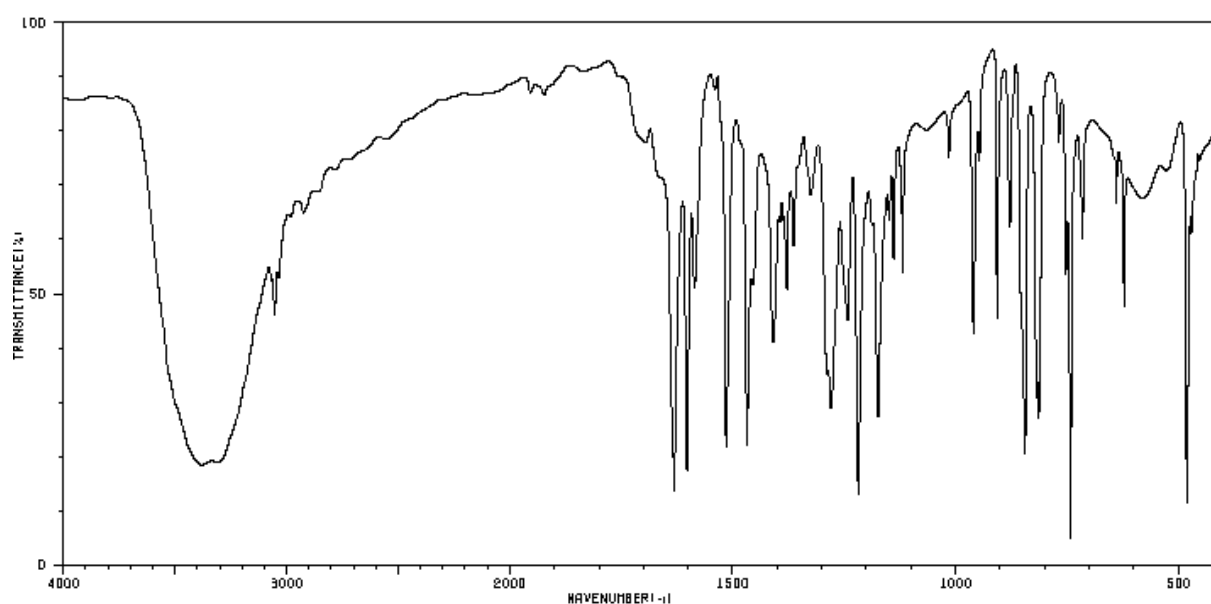
$E^\circ (S_2O_4^{2-}/SO_3^{2-}) = -1,12 \text{ V (pH = 14)}$

Le 1-aminonapht-2-ol est insoluble dans l'eau.

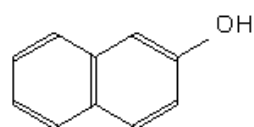


SPECTRE INFRA-ROUGE DU β -NAPHTOL (pastille de KBr)

(d'après : http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)



3064	44	1468	21	1280	27	960	41	742	4
3035	52	1454	50	1243	43	906	43	716	58
2925	82	1410	39	1219	12	878	60	640	64
1632	13	1394	60	1174	26	844	20	622	46
1603	17	1379	49	1150	60	819	30	581	66
1586	49	1364	57	1140	55	813	26	481	11
1616	21	1288	34	1119	62	763	62	472	68



III Questions

1°) Donner le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques correspondant à l'acide sulfanilique. En déduire l'espèce majoritaire à pH = 1 puis à pH = 7.

2°) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'acide sulfanilique.

3°) Ecrire l'équation de la réaction de formation du sel de diazonium.

4°) Ecrire l'équation de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec le β -naphtol.

5°) Ecrire l'équation de la réaction du sel de diazonium avec le naphtolate de sodium

6°) Écrire les deux demi-équations électroniques d'oxydo-réduction correspondant à la réduction du composé diazoïque par le dithionite de sodium, le composé diazoïque **D** étant symbolisé par la formule R-N=N-R' et l'acide sulfanilique par la formule RNH₂.

Les couples mis en jeu sont : R-N=N-R' / (RNH₂ + R'NH₂) et SO₃²⁻ / S₂O₄²⁻

7°) En déduire l'équation de la réaction de réduction du composé diazoïque par le dithionite de sodium sachant qu'elle s'effectue en milieu basique.

8°) Donner le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques correspondant au 1-aminonapht-2-ol. En déduire l'espèce majoritaire à pH = 7.

9°) Expliquer pourquoi il faut ajuster le pH de la solution à une valeur voisine de 7 à la fin de l'étape 4 (réduction du composé diazoïque).

10°) Déterminer la masse théorique de 1-aminonaphtol, sachant qu'il faut deux moles de dithionite de sodium pour réduire une mole de composé diazoïque **D**.

11°) Calculer le rendement R₁ en produit brut ainsi que le rendement R₂ de la purification. En déduire le rendement R₃ de la synthèse.

12°) Repérer la bande correspondant à la vibration de valence de la liaison OH sur le spectre I.R. du β -naphtol.

13°) Commenter la CCM obtenue.

Feuille de résultats

NOM :	Poste n° =
-------	------------

Masse de 1-aminonapht-2-ol brut humide $m_0 =$

Masse de 1-aminonapht-2-ol brut mis à sécher $m_1 =$

Masse de 1-aminonapht-2-ol brut mis à purifier $m_2 =$

Masse de 1-aminonapht-2-ol brut sec $m'_1 =$

Masse de 1-aminonapht-2-ol pur sec $m'_2 =$

Aspect du produit pur :

Rendement en produit brut $R_1 =$

Rendement de la purification $R_2 =$

Rendement de la synthèse $R_3 =$

CCM (joindre la plaque avec la copie en notant le numéro de poste dessus)

Rf du β -naphtol :

Rf du 1-aminonapht-2-ol :

Deuxième partie - Chimie générale

La solution (S) de nitrite de sodium, à environ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, est dosée en retour par une solution de fer (II) en présence d'un excès de solution de cérium (IV).

La solution (C) de sulfate de cérium (IV), à environ $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, est étalonnée par spectrophotométrie.

La solution de fer (II), à environ $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, est étalonnée par la solution de cérium (IV) précédente par potentiométrie.

I Étalonnage de la solution de sulfate de cérium (IV) par spectrophotométrie

1. Manipulation

1.1. On dispose d'une solution étalon (E) de sulfate de cérium (IV) de concentration exacte égale à $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Réaliser la série de fioles F_i :

Fiole F_i	F_0	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
Solution (E) / mL	0	2	4	6	8	10
Solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	Compléter à 50 mL					

1.2. Diluer dix fois la solution de sulfate de cérium (C) dans une solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient une solution (C').

Préparer une fiole F_x de 100 mL contenant 10 mL de solution (C') dans de l'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3. Régler la longueur d'onde du spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$.

Faire le zéro avec la solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Mesurer la valeur de l'absorbance pour chaque fiole.

Tracer la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration C_{Ei} pour chacune des fioles. C_{Ei} est la concentration en ions cérium (IV) dans la fiole F_i .

2. Questions

1°) Énoncer la loi de Beer-Lambert en précisant le nom et l'unité de chaque grandeur. Préciser les conditions de validité de cette loi.

2°) Sur quel critère choisit-on la longueur d'onde ?

3°) Calculer les concentrations C_{E_i} en ions cérium (IV) dans chaque fiole F_i .

4°) Donner la valeur de la concentration $C(\text{Ce})$ de la solution (C).

II Étalonnage de la solution de fer (II)

1. Manipulation

À une prise d'essai E_1 de 10 mL de solution de fer (II), ajouter environ 20 mL d'une solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Installer les électrodes convenables pour effectuer un dosage potentiométrique.

Doser par la solution (C).

On appelle V_1 le volume mesuré à l'équivalence.

2. Questions

5°) Préciser la nature et le rôle des électrodes à utiliser.

6°) Écrire l'équation de la réaction de dosage.

7°) Établir l'expression littérale permettant de déterminer $C(\text{Fe})$.

III Dosage des ions nitrite de la solution (S) par la solution de cérium (IV)

1. Manipulation

À une prise d'essai E_2 de 20 mL de la solution (C) de cérium (IV). ajouter environ 20 mL d'une solution d'acide sulfurique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ajouter avec précision $E_3 = 5 \text{ mL}$ de la solution (S) de nitrite de sodium.

Attendre 5 min et doser l'excès d'ions cérium (IV) par la solution de fer (II), en utilisant comme indicateur de fin de réaction la ferroïne.

On appelle V_2 et V'_2 les volumes mesurés à l'équivalence pour les deux essais.

2. Questions

8°) Ecrire les équations des réactions éventuelles à $V = 0$, puis pendant le dosage.

9°) Établir l'expression littérale permettant de déterminer la concentration en ions nitrite de la solution (S), $C(\text{NO}_2^-)$.

10°) Expliquer le principe d'un dosage en retour.

11°) Qu'est-ce qu'un indicateur coloré d'oxydo-réduction ? Comment le choisit-on ?

DONNÉES (à 25 °C)

Potentiels standard par rapport à l'ESH :

Couples redox	E°(V)
Ce ⁴⁺ / Ce ³⁺	1,72
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	0,77
NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	0,49

Indicateur coloré d'oxydo-réduction :

Ferroïne :

Forme oxydée : bleu pâle

Forme réduite : rouge

E° = 1,06 V

FEUILLE DE RÉSULTATS

I Étalonnage de la solution de sulfate de cérium (IV) par spectrophotométrie (précision 1 %)

Fiole F_i	F_0	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_X
$C_{Ei} / \text{mol.L}^{-1}$							
Absorbance							

$C(\text{Ce}) = \quad \pm$

II Etalonnage de la solution de fer (II) (précision 0,8 %)

$V_1 =$	mL	$C(\text{Fe}) =$	\pm
---------	----	------------------	-------

III Dosage des ions nitrite de la solution (S) par la solution de cérium (IV)

(précision 1 %)

$V_2 =$	$V'_2 =$
$C_2 =$	$C'_2 =$

Concordance :

Concentration retenue : $C(\text{NO}_2^-) =$ \pm