

## Partie III

### L'aniline

Découverte dès 1826, l'aniline reste un composé organique de première importance. Elle est préparée par réduction du nitrobenzène ou par action d'ammoniac sur le chlorobenzène. La plus grosse partie du tonnage produit est utilisée dans la chimie des polymères, en particulier pour la préparation du monomère diisocyanate intervenant dans la synthèse du polyuréthane. Les colorants noirs à base d'aniline sont encore employés pour la teinture des cuirs, dans les encres d'imprimerie ou pour le marquage du linge. L'aniline reste utilisée dans le procédé de vulcanisation des caoutchoucs, ainsi que dans le domaine pharmaceutique pour la conception d'agents bactéricides tels que les dérivés de sulfanilamides. Depuis quelques années, l'aniline connaît un renouveau dans le domaine des matériaux innovants. En effet, en polymérisant l'aniline, on obtient un polymère conducteur.

L'aniline, dont la formule est donnée figure 1, est largement exploitée car elle possède une réactivité très riche, de par la présence simultanée d'un cycle benzénique et d'une fonction amine au sein de sa molécule.

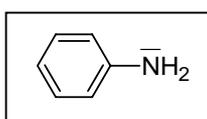


Figure 1 : Formule de l'aniline

#### Données

##### Constantes

$$T \text{ (K)} = \theta \text{ (}^\circ\text{C)} + 273$$

##### Caractéristiques physico-chimiques de l'aniline

Masse molaire :  $93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température d'ébullition sous 1013 hPa :  $184,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilité dans l'eau à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

##### Données thermodynamiques à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

- Constantes d'acidité  
ion anilinium/aniline  $\text{pK}_a = 4,6$
- Constante de formation  
 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  :  $\log \beta = 20,4$

La synthèse de l'aniline à partir de nitrobenzène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$  est effectuée selon le mode opératoire suivant:

##### Etape 1 : Synthèse

Introduire dans un ballon bicol de 500 mL, surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, 31 g (0,25 mol) de nitrobenzène et 45 g (0,38 mol) d'étain, Sn(s). Introduire 220 mL d'acide chlorhydrique concentré, à 37 % ( $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), donc en excès, dans l'ampoule de coulée. Ajouter goutte à goutte, sous agitation vigoureuse, l'acide chlorhydrique, de façon à observer une ébullition modérée du milieu réactionnel. Prévoir éventuellement un bain d'eau glacée. Lorsque l'addition d'acide chlorhydrique est terminée, porter à reflux 45 min puis laisser refroidir le mélange à température ambiante.

47. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de cette étape en considérant les couples d'oxydoréduction suivants :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$  et  $[\text{SnCl}_6]^{2-}/\text{Sn}$ . En déduire la quantité d'ion anilinium attendue, en supposant la réaction totale.

48. Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance des espèces de l'étain IV, que  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  est bien la forme majoritaire de l'oxydant du couple de l'étain dans ce milieu. Préciser, sans calcul, si l'étain est plus ou moins réducteur dans ce milieu plutôt que dans l'eau pure.

## **Etape 2 : Extraction**

Le milieu réactionnel obtenu au terme de la synthèse est traité de la façon suivante :

Lorsque le mélange est à température ambiante, ajouter une solution de 75 g d'hydroxyde de sodium dans 125 mL d'eau. L'aniline présente dans le milieu est extraite par entraînement à la vapeur d'eau. Le distillat obtenu est saturé par du chlorure de sodium solide puis extrait par 3 fois 40 mL d'éther diéthylique. L'ensemble des phases organiques est séché par du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhydre. Après filtration, l'éther diéthylique est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif et l'aniline obtenue est caractérisée par la mesure de son indice de réfraction.

49. Quel est le rôle de la soude ajoutée ? Quel est le rôle de l'addition de chlorure de sodium jusqu'à saturation ? Déterminer la masse d'aniline théoriquement attendue à la fin de la synthèse.
50. Représenter et légender le montage utilisé pour réaliser l'extraction de l'aniline par entraînement à la vapeur d'eau.

Sous  $P = 1013$  hPa, le mélange eau-aniline présente un hétéroazéotrope caractérisé par  $T = 98,6$  °C et une fraction molaire en aniline  $x_{\text{aniline}} = 0,044$ .

51. Pour simplifier, on supposera dans cette question que l'eau et l'aniline sont totalement non miscibles à l'état liquide. Représenter l'allure du diagramme binaire liquide/vapeur eau-aniline  $T = f(x_{\text{aniline}})$  sous  $P = 1013$  hPa. Pour chacune des différentes zones du diagramme, indiquer le nombre de phases et les espèces présentes dans chaque phase.
52. Déterminer la masse minimale d'eau permettant de récupérer la totalité de l'aniline lors de la réalisation de l'entraînement à la vapeur d'eau décrit dans le protocole de la synthèse.
53. La courbe d'analyse thermique (refroidissement de 150 °C à 80 °C sous 1013 hPa) d'un mélange eau-aniline à la composition hétéroazéotropique présente un palier horizontal. Justifier l'existence de ce palier par un calcul du nombre de degrés de liberté.
54. Comme il l'est rapporté dans les données, l'eau et l'aniline sont partiellement miscibles en réalité. Justifier cette miscibilité partielle. Déterminer la fraction molaire en aniline dans l'eau à saturation à 25°C. Commenter la valeur obtenue.
55. Quelle est l'allure réelle du diagramme binaire liquide vapeur eau-aniline : préciser les zones de miscibilité partielle, et nommer toutes les courbes de ce diagramme.
56. La solution étherée d'aniline est séchée à l'aide de carbonate de potassium anhydre alors que l'agent desséchant le plus couramment utilisé est le sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$  anhydre. Proposer une explication au fait qu'il est déconseillé d'utiliser  $\text{MgSO}_4$  dans la situation présente.

**FIN**