

L'aniline

En 1826, Otto Unverdorben isole une nouvelle espèce chimique par distillation de l'indigo, espèce également obtenue en 1834 par Friedlieb Runge à partir des goudrons de houille. Cette nouvelle molécule est à nouveau préparée quelques années plus tard, en 1841, par Carl Fritzsche en faisant réagir de l'indigo avec de la potasse. L'indigo étant extrait de la plante *Indigofera anil*, le nom d'aniline sera donné à ce nouveau composé organique. En 1856, William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant, la mauvéine, à partir d'aniline. En 1865, est fondée, en Allemagne, la « Badische Anilin & Sodafabrik », qui deviendra la BASF. L'aniline est alors largement utilisée à l'échelle industrielle pour la production de colorants, comme la fuchsine. Ces colorants seront rapidement supplantés par un nouveau type de molécules : les colorants azoïques, obtenus à partir d'aniline par des réactions de diazotation.

Aujourd'hui, 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.

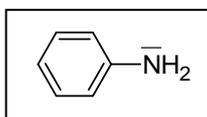


Figure 1 : Formule de l'aniline

Les différentes parties du problème sont totalement indépendantes et, dans chaque partie, de nombreuses questions sont également indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.

L'annexe présente en fin d'énoncé est à rendre avec la copie.

Données

Constantes

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

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V à } T = 298 \text{ K}$$

Coefficient de Student t pour un seuil de confiance de 95 % :

Nombre de mesures	2	3	4	5	6
t	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Numéros atomiques Z et masses molaires M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

	H	C	N	O	Na	Cl	Ga	Ge	As	Sn
Z	1	6	7	8	11	17	31	32	33	
M	1,01	12,01	14,01	16,00	22,99	35,45				118,7

Caractéristiques physico-chimiques de l'aniline

Température d'ébullition sous 1013 hPa : 184,3 °C

Température de fusion sous 1013 hPa : - 6,2 °C

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

Données thermodynamiques à 25 °C

- Constantes d'acidité

ion anilinium/aniline

$\text{pK}_a = 4,6$

phénolphtaléine symbolisée par HInd

$\text{pK}_a (\text{HInd}/\text{Ind}^-) = 9,4$

produit ionique de l'eau

$\text{pK}_e = 14$

- Potentiels standard d'oxydoréduction E° et surtension anodique η_a ou cathodique η_c sur électrode de platine à courant nul

$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$

$E^\circ_1 = 0,00 \text{ V}$

$\eta_c = - 0,09 \text{ V}$

$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

$E^\circ_2 = 1,23 \text{ V}$

$\eta_a = + 0,50 \text{ V}$

$\text{HNO}_{2(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{aq})}$

$E^\circ_3 = 0,98 \text{ V}$

$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{HNO}_{2(\text{aq})}$

$E^\circ_4 = 0,94 \text{ V}$

$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$

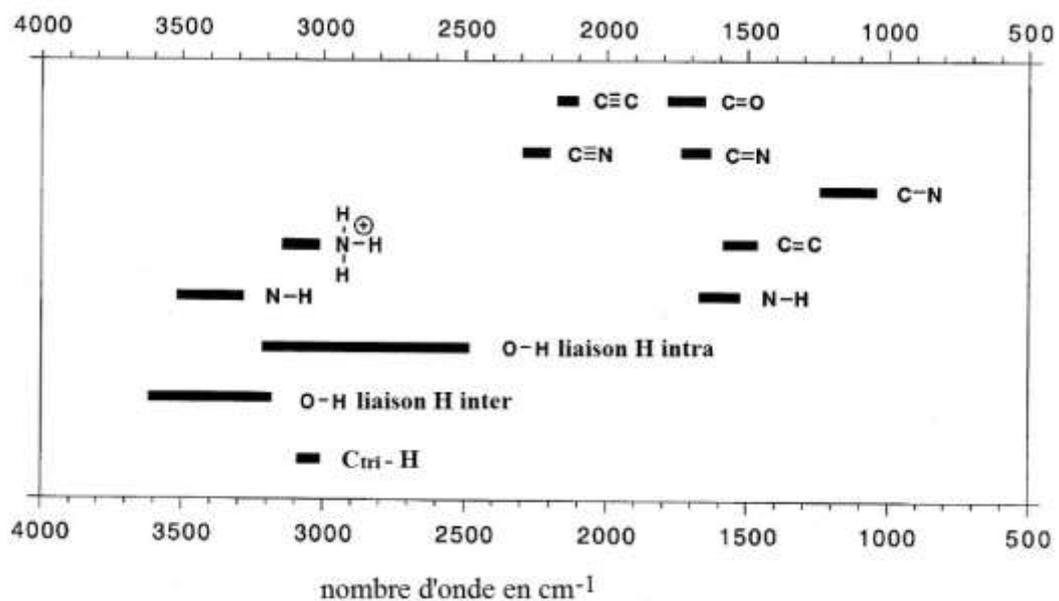
$E^\circ_5 = 0,62 \text{ V}$

- Constante globale de formation

$[\text{PtCl}_6]^{2-}_{(\text{aq})}$

$\log \beta_6 = 33,9$

Domaines de vibration de liaisons en spectroscopie infra-rouge (C_{tri} désigne un atome de carbone trigonal engagé dans une liaison $\text{C}=\text{C}$)



I. Propriété basique de l'aniline

1. Écrire l'équation modélisant la réaction entre l'aniline et l'eau. Déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.

On souhaite préparer une solution aqueuse d'aniline. Cette solution est appelée solution S_0 . L'étiquette figurant sur le flacon d'aniline, dont on dispose pour réaliser la solution S_0 , est reproduite sur la figure 2.

100 mL	N° CAS : 62 -53 -3	N° CE : 200 - 539 - 3
H301 + H311 + H331 H318 H341 H351 H372 H410		Aniline $C_6H_5-NH_2$
P201 P261 P273 P280 P301 + P310 + P330		M = 93,14 g/mol d = 1,022 à 25 °C pureté > 99,5 %

Figure 2 : Étiquette présente sur le flacon d'aniline servant à la préparation de la solution S_0

2. Donner la signification des pictogrammes représentés sur l'étiquette du flacon d'aniline.

Pour préparer la solution S_0 , une masse $m = 3,260$ g d'aniline est pesée et introduite dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète ensuite la fiole jaugée avec de l'eau distillée.

3. Indiquer les principales précautions à prendre lors de la pesée de l'aniline.

L'aniline est un composé incolore mais qui, stocké sur une longue période, peut présenter une coloration jaune plus ou moins foncée. La basicité de l'aniline peut alors être mise à profit pour déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'aniline, en cas de doute sur la pureté de l'aniline ayant servi à la préparation de la solution.

On prélève un volume $V_0 = 10,0$ mL de solution S_0 , qu'on introduit dans un bécher. On ajoute alors un volume $V_{eau} = 70$ mL d'eau distillée puis un volume V_1 d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution S_1 obtenue est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Proposer des électrodes permettant un suivi par pH-métrie du titrage décrit. Préciser le rôle de chacune des électrodes utilisées.

La figure 3 représente la courbe obtenue lors du titrage de la solution S_1 par une solution d'hydroxyde de sodium.

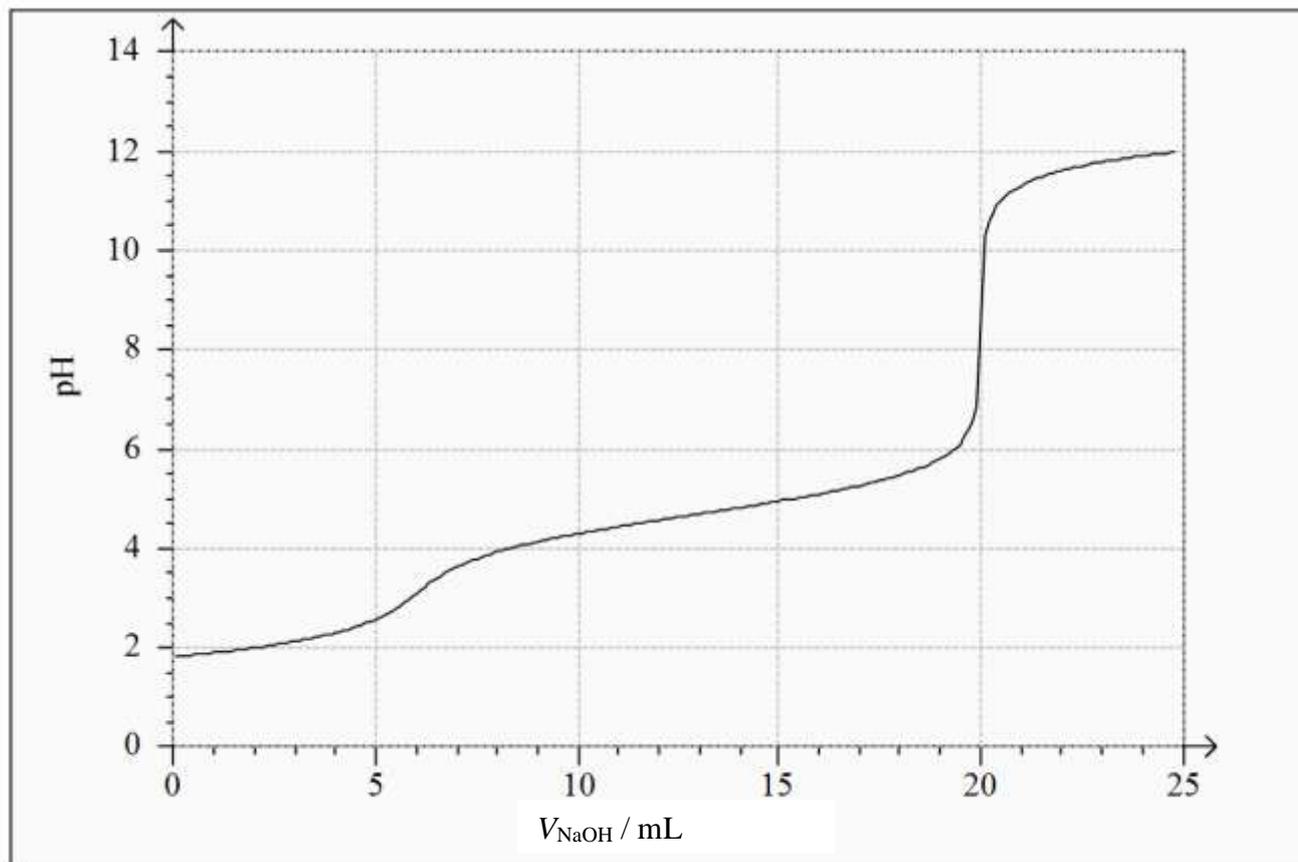


Figure 3 : Courbe de titrage de la solution S_1 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_2 = 2,50 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

5. Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'ajout d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse d'aniline. Déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre. En déduire la liste des espèces présentes dans la solution S_1 en observant l'allure de la courbe de titrage donnée figure 3.
6. Pour chaque domaine de la courbe de dosage de la figure 3, préciser l'(ou les) équation(s) de la (ou des) réaction(s) de titrage.
7. Déterminer le volume V_1 d'acide chlorhydrique à prélever pour obtenir un volume $V_{e2} = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium versé à la seconde équivalence.
8. Le volume V_{e1} de solution d'hydroxyde de sodium versé à la première équivalence est de $6,20 \text{ mL}$. Conclure sur l'éventuelle dégradation de l'aniline ayant servi à la préparation de la solution S_0 .
9. Déterminer la valeur du pH de la solution aqueuse contenue dans le bécher pour $V_{e2} = 20,0 \text{ mL}$.
10. Justifier le choix de la phénolphtaléine comme indicateur coloré acido-basique pour mettre en évidence la fin du second titrage.
11. Pour améliorer la précision du dosage étudié, proposer une autre méthode de suivi du titrage. Expliquer succinctement la réponse.

II. Préparation de l'aniline par réduction du nitrobenzène

La synthèse du chlorure d'anilinium $C_6H_5-NH_3Cl$ à partir de nitrobenzène $C_6H_5-NO_2$ est effectuée selon le mode opératoire suivant :

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 d'étain, Sn(s). Introduire 220 mL d'acide chlorhydrique concentré (37 % en masse, densité $d = 1,2$ à 25 °C) 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.

12. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de la synthèse du chlorure d'anilinium en considérant les couples d'oxydoréduction suivants : $C_6H_5-NO_2/C_6H_5-NH_3Cl$ et $[SnCl_6]^{2-}/Sn$.
13. Calculer toutes les quantités initiales de réactifs non indiquées dans le protocole. En déduire la quantité de chlorure d'anilinium attendue en supposant que la réaction précédente est totale.

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 K_2CO_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.

14. Déterminer la masse d'aniline théoriquement attendue à la fin de la synthèse.
15. Représenter et légènder 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 $x_{aniline} = 0,044$.

16. Représenter l'allure du diagramme binaire liquide/vapeur eau-aniline $T = f(x_{aniline})$ sous $P = 1013$ hPa. Pour simplifier, on supposera dans cette question que l'eau et l'aniline sont totalement non miscibles à l'état liquide. Pour chacune des différentes zones du diagramme, indiquer le nombre de phases et les espèces présentes dans chaque phase.
17. La courbe d'analyse thermique (refroidissement de 150 °C à 80 °C sous 1013 hPa) d'un mélange eau-aniline à la composition hétéroazéotrope présente un palier horizontal. Justifier l'existence de ce palier par un calcul du nombre de degrés de liberté.
18. 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.

19. 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 MgSO_4 anhydre. Proposer une explication au fait qu'il est déconseillé d'utiliser MgSO_4 dans la situation présente.

La teneur résiduelle en eau dans l'aniline préparée se détermine grâce à un titrage de l'eau selon la méthode de Karl Fischer. Cette méthode repose sur la réduction du diiode par le dioxyde de soufre, réduction qui nécessite la présence d'eau. Dans un souci de simplification, les états physiques des différentes espèces ne sont pas mentionnés, et la transformation est modélisée par l'équation ci-dessous :



En pratique, à l'aide d'une burette automatique, on ajoute le réactif titrant de Karl Fischer (réactif contenant I_2 et SO_2 en solution dans le méthanol CH_3OH) dans l'échantillon dont on cherche à déterminer la composition massique en eau.

20. Dans le cas où l'échantillon à doser est incolore, indiquer et expliquer le changement de couleur observé à l'équivalence du titrage de l'eau.

Pour augmenter la précision de détection de l'équivalence, le dosage de l'eau peut être suivi par ampérométrie à deux électrodes en platine. On impose une tension fixe entre les deux électrodes et on mesure l'intensité du courant électrique au cours du titrage. Dans le cas du titrage de l'eau par la méthode de Karl Fischer, la valeur choisie pour la tension est $\Delta E = 200 \text{ mV}$.

Pour déterminer comment est repérée l'équivalence au cours d'un titrage suivi par ampérométrie, on s'intéresse dans un premier temps au dosage du dioxyde de soufre par le diiode en milieu aqueux à $\text{pH} = 7$. Plus précisément, on étudie les courbes courant-potential $i = f(E)$ des solutions obtenues au cours du titrage pour différents volumes versés de solution de diiode.

En annexe, en fin d'énoncé ; sont représentées (figure 4) deux courbes courant-potential. Une des courbes correspond à la situation observée pour un volume versé de solution de diiode $V_{\text{versé}} = 0 \text{ mL}$ et la seconde courbe correspond à la situation observée pour $V_{\text{versé}} = 0,5 V_{\text{eq}}$, V_{eq} étant le volume versé à l'équivalence du titrage.

Les courbes sont tracées dans l'hypothèse où le système I_2/I^- sur électrode de platine est rapide. Les coefficients de diffusion des espèces I_2 et I^- sont supposés égaux. Les espèces soufrées sont électrochimiquement inertes.

21. Expliquer ce que signifie « le système I_2/I^- sur électrode de platine est rapide ».
22. Déterminer les valeurs des potentiels notés E_A et E_C sur la figure 4 de l'annexe. On prendra $p(\text{O}_2) = p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et $T = 298 \text{ K}$.
23. Interpréter l'existence d'un palier horizontal pour la vague anodique d'oxydation des ions iodure, représentée sur la figure 4.
24. Compléter le faisceau de courbes courant-potential de la figure 4 par les courbes courant-potential pour $V_{\text{versé}} = V_{\text{eq}}$, pour $V_{\text{versé}} = 1,5 V_{\text{eq}}$ et pour $V_{\text{versé}} = 1,75 V_{\text{eq}}$. On considèrera que le potentiel à courant nul varie peu au cours du titrage et reste sensiblement proche de $0,62 \text{ V}$.

25. Pour une tension imposée $\Delta E = 200$ mV, représenter l'allure de la courbe $i = f(V_{\text{versé}})$ observée au cours du titrage du dioxyde de soufre par le diiode.

Le fait de travailler en milieu aqueux, plutôt que dans le méthanol comme c'est le cas lors d'un titrage selon Karl Fischer, permet une construction plus simple des courbes courant-potentiel, sans pour autant modifier les conclusions obtenues.

26. Expliquer alors comment est repérée l'équivalence lors du dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer si le titrage est suivi par ampérométrie à deux électrodes.

Le méthanol CH_3OH utilisé dans le réactif de Karl Fischer pour solubiliser I_2 et SO_2 intervient en réalité dans l'équation de titrage. Le réactif de Karl Fischer contient également une base, notée B, qui permet de fixer le pH au voisinage de 7. L'équation plus complète de la réaction mise en jeu lors du titrage de l'eau par la méthode de Karl Fischer est la suivante :



Les trois étapes du dosage permettant de déterminer la composition massique en eau d'un échantillon d'aniline, préparée par réduction du nitrobenzène, sont décrites ci-après.

1^{re} étape : Prétitrage du solvant utilisé, ici le méthanol, afin d'éliminer les éventuelles traces d'eau contenues dans le méthanol.

On introduit 20,0 mL de méthanol dans la cellule de dosage. On impose une tension $\Delta E = 200$ mV. On agite la solution et on mesure l'intensité du courant i pour des ajouts réguliers (20 μL) du réactif titrant de Karl Fischer. On fait 3 – 4 ajouts après l'équivalence. On note $V_{\text{pré}}$ le volume à l'équivalence.

2^e étape : Étalonnage du réactif titrant de Karl Fischer.

On ajoute à la solution contenue dans la cellule de dosage 5 μL d'eau à l'aide d'une seringue. On continue les ajouts réguliers (20 μL) de réactif titrant et on dépasse également légèrement l'équivalence (3 – 4 ajouts). On note $V_{\text{ét}}$ le volume à l'équivalence.

3^e étape : Dosage de l'eau contenue dans une masse connue et précise d'aniline.

On pèse une masse m_i d'aniline qu'on ajoute à la solution présente dans la cellule de dosage et on procède de la même façon que pour l'étalonnage du réactif titrant. On note V_i le volume à l'équivalence. Ce dosage est répété cinq fois, en continuant toujours les ajouts réguliers (20 μL) de réactif de Karl Fischer dans la solution contenue dans la cellule de dosage.

Les résultats obtenus sont : $V_{\text{pré}} = 0,50$ mL ; $V_{\text{ét}} = 1,48$ mL ainsi que ceux indiqués dans le tableau 1.

m_i / g	0,1253	0,1182	0,1489	0,1618	0,1564
V_i / mL	2,28	3,04	4,02	5,06	6,04

Tableau 1 : Masse m_i d'aniline et volume obtenu à l'équivalence V_i lors du dosage de l'eau

27. Déterminer la teneur en eau (pourcentage massique) de l'aniline. Le résultat sera donné avec un seuil de confiance à 95 %. Détailler les différentes étapes du calcul d'incertitude.

III. Réaction de diazotation de l'aniline pour l'obtention d'espèces colorées

La réaction de diazotation s'effectue par action de l'acide nitreux HNO_2 sur l'aniline. L'acide nitreux n'étant pas une espèce stable en solution aqueuse, il est préparé juste avant son utilisation en faisant réagir à froid de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur une solution de nitrite de sodium NaNO_2 .

28. Donner un schéma de Lewis pour l'ion nitrite et pour l'acide nitreux.

29. Expliquer pourquoi il est nécessaire de préparer l'acide nitreux juste avant son utilisation. La réponse sera justifiée en écrivant une équation de réaction et en déterminant la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à 25 °C.

30. En milieu acide, l'acide nitreux conduit à la formation du cation nitrosonium NO^+ . Proposer un mécanisme expliquant sa formation.

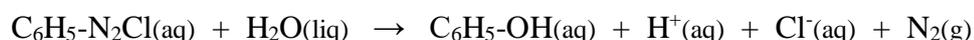
31. Indiquer le site électrophile du cation nitrosonium.

Le mécanisme de formation de l'ion benzènediazonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^+$, par action de l'ion nitrosonium NO^+ sur l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, est donné figure 5 en annexe, en fin d'énoncé.

32. Compléter la figure 5 en ajoutant les doublets non liants. Indiquer le mouvement des électrons pour les deux premières et les deux dernières étapes du mécanisme.

33. Indiquer la nature de la réaction mise en jeu dans les deux premières étapes ainsi que dans la dernière étape de ce mécanisme.

Le chauffage d'une solution aqueuse de chlorure de benzènediazonium est une méthode simple de préparation du phénol selon la réaction totale d'équation :



L'étude de la cinétique de la réaction de formation du phénol par hydrolyse du chlorure de benzènediazonium peut s'effectuer par la mesure du volume de diazote gazeux dégagé au cours du temps. Le diazote sera considéré comme un gaz parfait. Le tableau 2 indique le volume de diazote dégagé par la réaction à 30 °C.

t / h	0,5	1	1,5	2	3	4	6	8	10	15	20
$V_{\text{N}_2} / \text{mL}$	17,9	31,3	41,2	48,5	58,0	63,4	67,8	69,2	69,6	69,8	69,8

Tableau 2 : Volume de diazote gazeux dégagé au cours du temps à 30 °C

34. En supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport au chlorure de benzènediazonium, établir la relation suivante : $\ln \frac{V_{\text{N}_2}(\text{final}) - V_{\text{N}_2}(t)}{V_{\text{N}_2}(\text{final})} = -k.t$ avec k la constante de vitesse de la réaction et $V_{\text{N}_2}(\text{final})$ le volume de diazote dégagé quand la réaction est terminée.

35. Déterminer la constante de vitesse k . En déduire le temps de demi-réaction de la réaction étudiée.
36. L'énergie d'activation de la réaction de formation du phénol est $E_a = 99,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Déterminer la température à laquelle l'expérience doit avoir lieu si on souhaite augmenter la vitesse d'un facteur 10 par rapport à l'étude réalisée à $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les ions benzènediazonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^+$ peuvent également jouer le rôle d'électrophile et participer à des réactions de substitution électrophile sur des dérivés aromatiques activés par un groupement donneur de doublets d'électrons pour conduire à des composés azoïques colorés, dont deux exemples sont donnés figure 6.

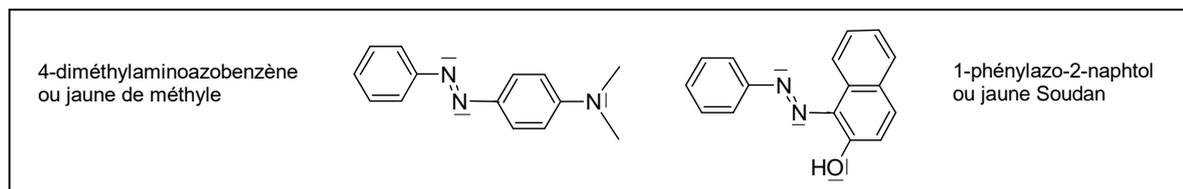


Figure 6 : Formules de deux espèces colorées (jaunes) obtenues à partir de l'aniline

Certaines molécules organiques possèdent la propriété d'être en équilibre avec une forme tautomère. Par exemple, l'équilibre de tautomérie mettant en jeu la propanone CH_3COCH_3 est donné figure 7.

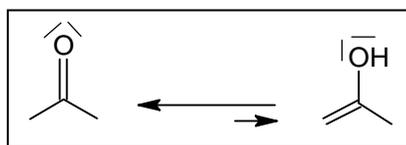


Figure 7 : Équilibre de tautomérie mettant en jeu la propanone

37. Sachant que la réaction de tautomérie décrite sur la figure 7 est catalysée par la présence d'ions hydroxyde, proposer un mécanisme expliquant le passage de la forme cétone à la forme énol de la propanone.

Le jaune Soudan possède également deux formes tautomères en équilibre : la forme dite azo, représentée sur la figure 6, et la forme dite hydrazone. L'équilibre de tautomérie est également catalysé par la présence d'une base forte.

38. Donner la formule topologique de la forme hydrazone du jaune Soudan et proposer un mécanisme pour sa formation à partir de la forme azo.

39. Montrer que le spectre infra-rouge du jaune Soudan, représenté sur la figure 8, permet de confirmer la présence de la forme hydrazone.

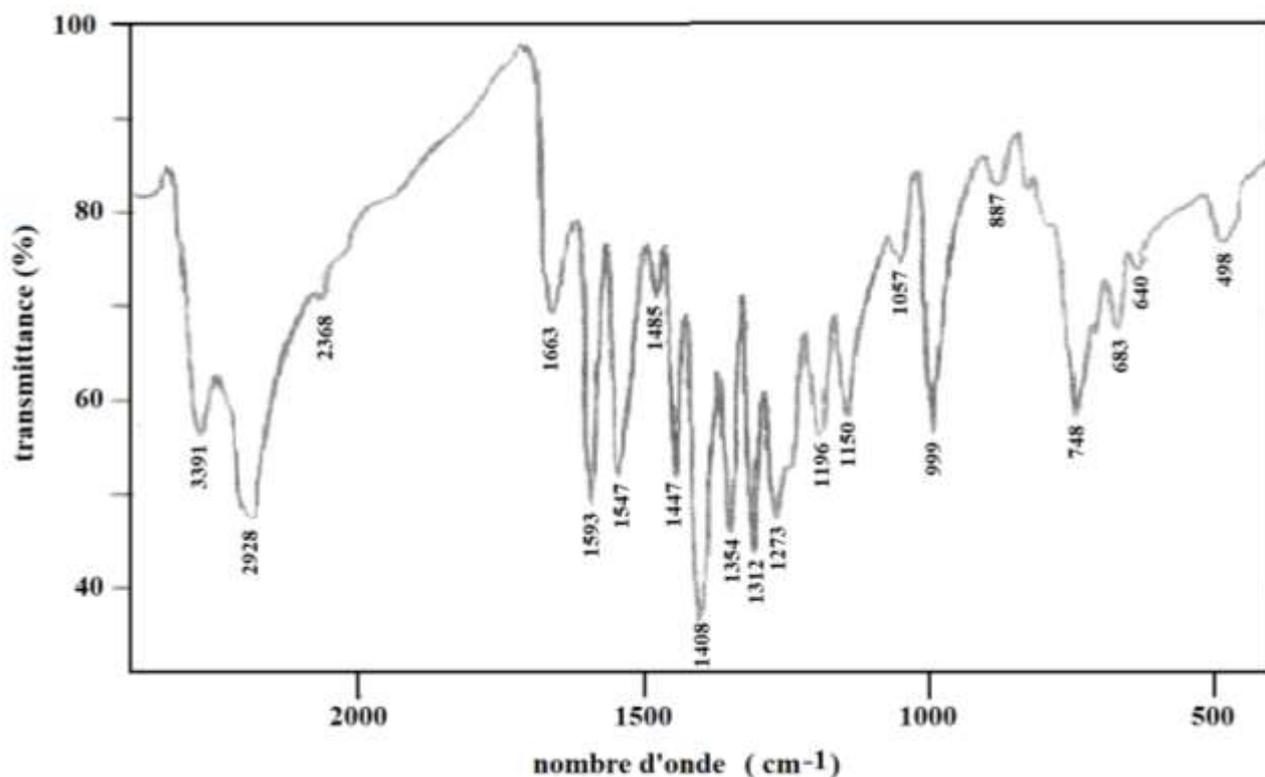


Figure 8 : Spectre infra-rouge du jaune Soudan (pastille de KBr)

Le jaune Soudan cristallise dans le système monoclinique, figure 9, la maille étant un prisme droit à base parallélogramme. Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 582,8 \text{ pm}$; $b = 1755 \text{ pm}$; $c = 2493 \text{ pm}$; $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$; $\beta = 92,03^\circ$.

40. Déterminer le nombre de motifs (dimère du jaune Soudan de masse molaire $M = 496,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contenus dans la maille sachant que la masse volumique du jaune Soudan est de $1,294 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

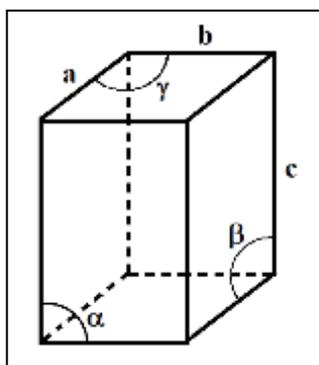


Figure 9 : Paramètres utilisés pour décrire le système monoclinique

IV. Préparation et utilisation des sels d'ammonium

La présence d'un doublet non liant sur l'atome d'azote de l'aniline, et de façon plus générale sur l'atome d'azote des amines, confère à ces composés des propriétés nucléophiles. Ainsi, mises en présence d'un halogénoalcane, les amines peuvent subir des réactions d'alkylation. Ainsi, l'iodométhane réagit avec l'aniline en excès et la transformation est modélisée par l'équation suivante :



41. Indiquer la classe des amines et du sel d'ammonium mis en jeu dans l'équation ci-dessus.
42. La réaction de l'iodométhane avec l'aniline décrite précédemment met en jeu deux réactions successives de nature différente. Écrire l'équation de chacune des deux réactions et proposer un mécanisme réactionnel pour la première réaction.
Si l'aniline n'est pas en excès, le rendement de la réaction est très faible et on note la présence de sous-produits résultant d'une polyméthylation de l'aniline.
43. Écrire les formules topologiques de tous les dérivés de l'aniline susceptibles de se former.
44. À l'aide des données regroupées dans le tableau 3, prévoir s'il sera aisé de préparer un sel d'ammonium quaternaire selon une réaction d'alkylation. La HO est l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie de l'espèce considérée, et la BV l'orbitale vacante la plus basse en énergie.

Espèces considérées	CH ₃ I	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N
Énergie de la HO / eV	-10,51	-10,58	-9,76	-9,39	-9,12
Énergie de la BV / eV	0,52	4,19	3,81	3,48	3,19

Tableau 3 : Orbitales frontalières de l'iodométhane et de différentes espèces azotées

Les platinoïdes ou métaux du groupe du platine sont le ruthénium Ru ($Z = 44$), le rhodium Rh ($Z = 45$), le palladium Pd ($Z = 46$), l'osmium Os ($Z = 76$), l'iridium Ir ($Z = 77$) et le platine Pt ($Z = 78$).

45. Énoncer la règle de Klechkowski ainsi que le principe de Pauli.
46. Écrire la configuration électronique du ruthénium dans son état fondamental selon la règle de Klechkowski. En déduire la position du ruthénium au sein de la classification périodique.

Le xénon Xe possède un numéro atomique $Z = 54$. La configuration électronique du platine dans son état fondamental est $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^9$.

47. Dénombrer les électrons de valence du platine et indiquer dans quelle(s) sous-couche(s) ils sont situés.
48. Citer un autre platinoïde appartenant à la même colonne que le platine.

Le platine s'obtient à partir de minerais renfermant des platinoïdes. La première étape du traitement consiste à porter les minerais à une température supérieure à 1500 °C pour éliminer la silice et le fer. Ensuite, une lixiviation acide en présence d'acide sulfurique permet d'éliminer le cuivre, le nickel et le cobalt éventuellement présents dans le minerai. Les espèces non encore dissoutes à ce stade renferment les platinoïdes. Par une action combinée d'acide chlorhydrique concentré et de dichlore, on solubilise le palladium et le platine. Le platine est solubilisé sous forme d'ion complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

49. Nommer l'ion complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

50. Tracer le diagramme de prédominance des espèces du platine (IV) en fonction de $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]$. La seule forme complexée du platine (IV) à prendre en considération est le complexe hexacoordiné.

Pour extraire le platine (IV) de l'acide chlorhydrique, on utilise comme solvant organique une amine, préalablement traitée par de l'acide chlorhydrique, ou directement un sel de chlorure d'ammonium quaternaire.

La figure 10 représente l'évolution du coefficient de partage K du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ entre une phase organique, renfermant un sel de chlorure d'ammonium, et l'acide chlorhydrique (phase aqueuse), en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.

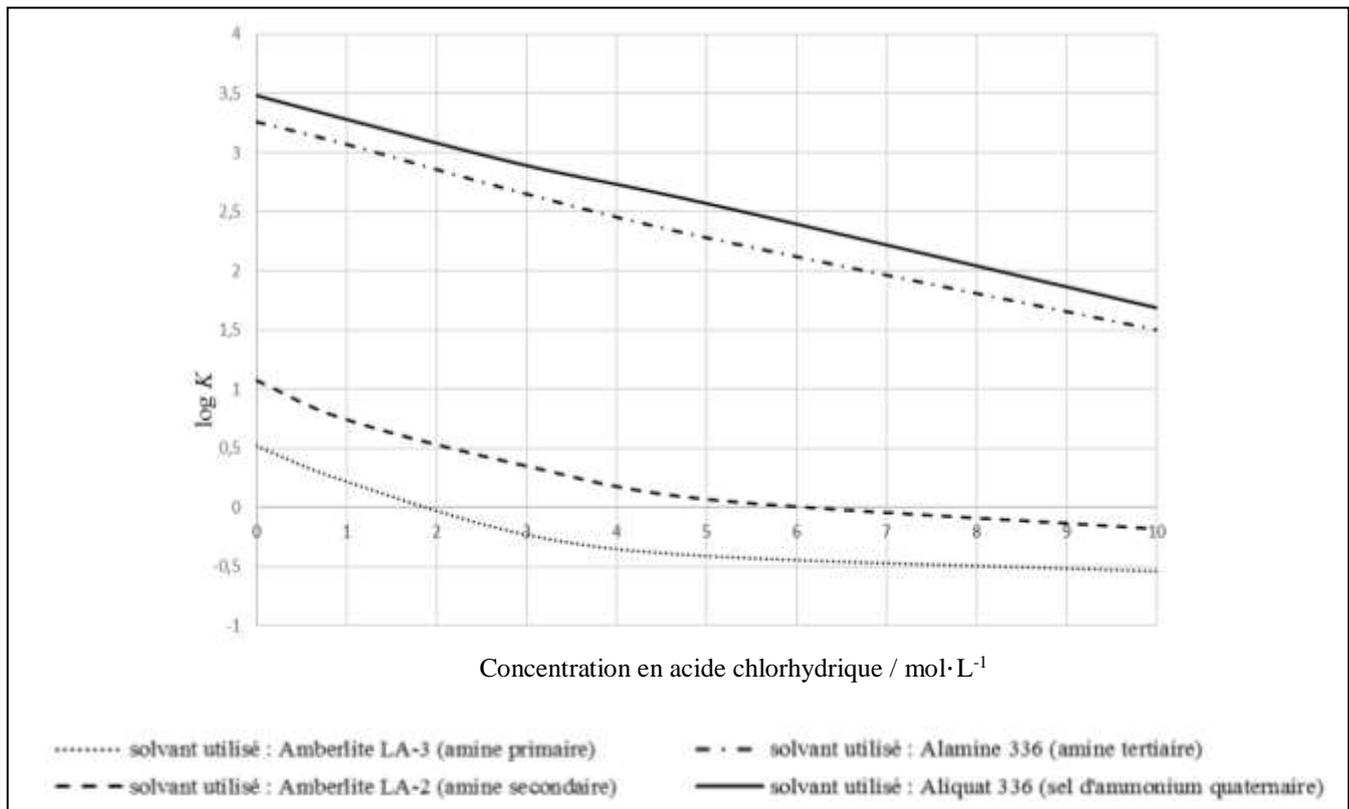


Figure 10 : $\log K = \log \frac{[\text{PtCl}_6^{2-}] \text{ en phase organique}}{[\text{PtCl}_6^{2-}] \text{ en phase aqueuse}}$ en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique

51. Indiquer quelle classe de sel de chlorure d'ammonium il est préférable d'utiliser pour extraire efficacement le platine lors de la dernière étape du traitement du minerai renfermant des platinoïdes.

52. Écrire l'équation de la réaction d'extraction du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ utilisant un sel de chlorure d'ammonium quaternaire. Expliquer alors pourquoi l'extraction du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ est moins efficace quand la concentration de l'acide chlorhydrique augmente.

Le complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ est un complexe octaédrique dont on peut construire le diagramme d'orbitales moléculaires en utilisant la méthode des fragments. La représentation des différentes orbitales de fragment tient compte du positionnement des ligands par rapport au système d'axes représenté sur la figure 11.

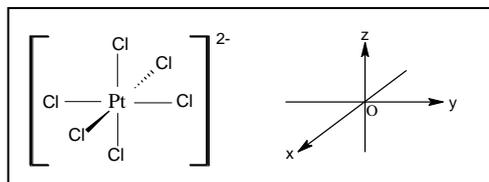


Figure 11 : Système d'axes utilisé pour la description des orbitales du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

On peut envisager la fragmentation suivante :

- Premier fragment : l'ion central Pt^{4+} pour lequel on prendra en considération les orbitales des sous-couches 6s, 6p et 5d représentées dans le tableau 4a.
- Second fragment : l'ensemble des 6 ligands Cl^- disposés aux sommets d'un octaèdre dont les orbitales sont représentées dans le tableau 4b.

6s	6p _x	6p _y	6p _z	
5d _{x²-y²}	5d _{z²}	5d _{yz}	5d _{xy}	5d _{xz}

Tableau 4a : Représentation des orbitales du premier fragment

Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6

Tableau 4b : Représentation des orbitales du second fragment

53. Analyser les propriétés de symétrie des quinze orbitales de fragment par rapport aux plans de symétrie xOy , xOz et yOz en complétant le tableau 5 fourni en annexe, en fin d'énoncé. On notera S une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbitale antisymétrique.

54. Parmi les quinze orbitales de fragment, six d'entre elles possèdent les mêmes propriétés de symétrie. Au sein de ce groupe de six orbitales, on peut montrer que les interactions se simplifient en trois interactions à deux orbitales. Représenter les interactions entre deux orbitales de fragment conduisant à des recouvrements non nuls.
55. En dehors de ce groupe de six orbitales, d'autres interactions à deux orbitales sont envisageables entre le premier et le second fragment. Préciser le nom des deux orbitales de fragment conduisant également à des recouvrements non nuls.

Le diagramme d'orbitales moléculaires OM du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ est donné figure 12 en annexe, en fin d'énoncé.

56. Relier, sur le diagramme de la figure 12 chaque groupe d'orbitales moléculaires du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ aux orbitales de fragment dont il est issu.
57. Donner le caractère liant, non liant, ou antiliant des orbitales moléculaires du niveau t_{2g} .

Les orbitales dites du bloc d au sein d'un complexe octaédrique sont celles dont la contribution principale provient des OA d du centre métallique.

58. Indiquer les niveaux qui correspondent aux orbitales du bloc d au sein du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.
59. Écrire la configuration électronique du platine au nombre d'oxydation +IV.
60. Les orbitales du bloc d renferment les électrons de l'ion Pt^{4+} présents dans la sous-couche 5d. Sachant que l'ion chlorure est un ligand à champ faible, peupler les orbitales du bloc d sur la figure 12 de l'annexe, en fin d'énoncé. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe.

V. Polymères de l'aniline

Utilisée comme monomère, la molécule d'aniline conduit à la formation d'un polymère conjugué : le polyaniline ou PANi dont la structure générale est donnée figure 13.

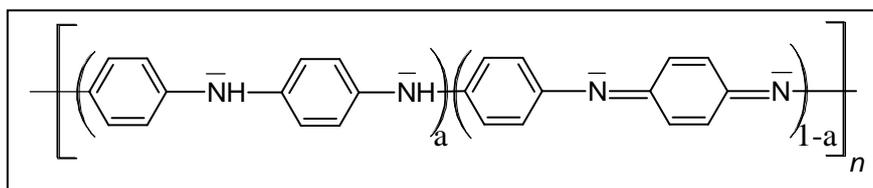


Figure 13 : Structure générale du polyaniline ou PANi

Le polyaniline PANi résulte de la polymérisation de radicaux de l'aniline formés par oxydation du monomère.

Pour $a = 1$, le PANi est sous sa forme la plus réduite appelée leucoéméraldine base, notée LB, incolore ou jaune-pâle.

Pour $a = 0$, le PANi est sous sa forme la plus oxydée appelée pernigraniline base, notée PB, de couleur violette.

Pour $a = 0,5$, le PANi est sous une forme appelée éméraldine base, notée EB, de couleur bleue.

61. Représenter l'unité de répétition du PANi sous sa forme LB ainsi que celle du PANi sous sa forme PB.

La figure 14 représente les spectres d'absorption UV-Visible des trois formes du PANi.

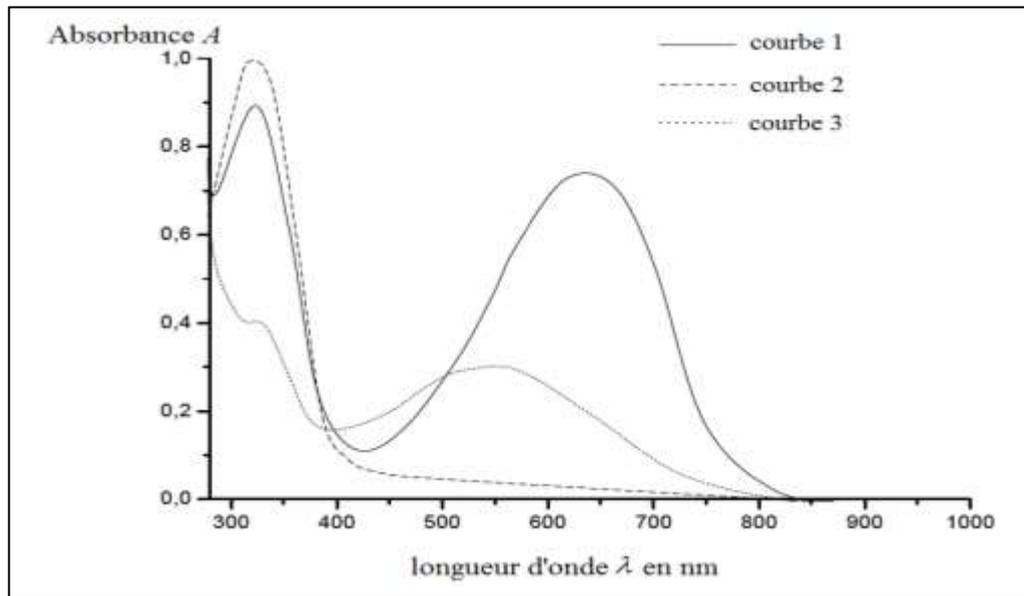


Figure 14 :

Spectres d'absorption UV-visible des formes LB, EB et PB du polyaniline (PANi)

62. Attribuer à chaque forme du polymère une courbe de la figure 14.
63. Indiquer à quel type de transition est due la bande d'absorption présente vers 340 nm dans les spectres de la figure 14.

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique permettant d'étudier les propriétés oxydantes ou réductrices d'un composé, et dans le cas précis du PANi, de mettre en évidence les propriétés d'électrochromisme de ce polymère. Au cours de cette étude, on effectue un balayage de potentiel à vitesse constante tout en mesurant l'intensité du courant résultant.

64. En partant du point A et en parcourant le cycle de la figure 15 dans le sens horaire, décrire les changements de couleurs observés en fonction du potentiel.

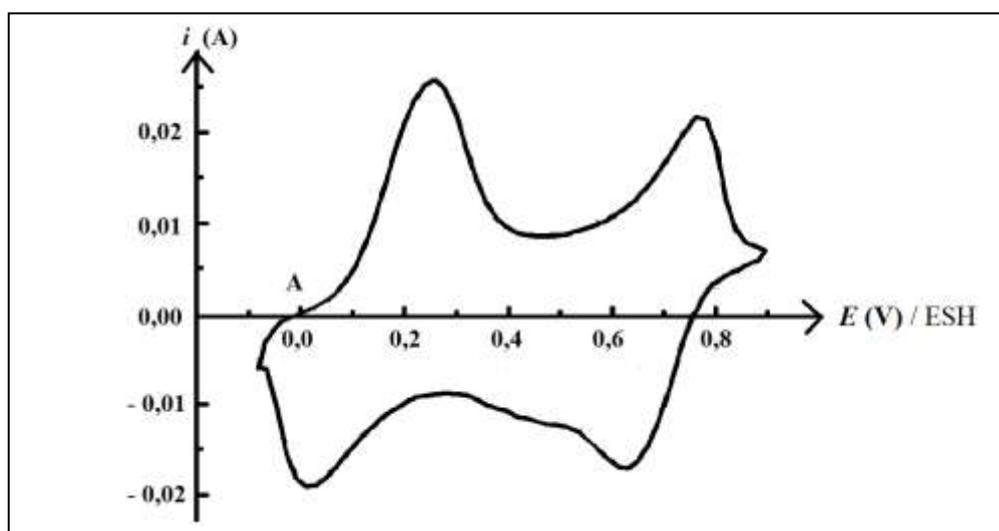


Figure 15 : Voltampérométrie cyclique du PANi dans l'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
vitesse de balayage : $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Sous chacune des trois formes LB, PB, EB, décrites précédemment, le polyaniline est un isolant électrique. Ce qui en fait son intérêt, c'est qu'il peut être rendu conducteur par dopage.

65. Dans le cadre de la théorie des bandes, représenter le diagramme énergétique d'un isolant électrique, d'un semi-conducteur et d'un conducteur électrique. Identifier la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Indiquer le remplissage de ces deux bandes à la température de 0 K dans les trois cas.
66. Expliquer en quoi consiste le dopage de type n et le dopage de type p d'un semi-conducteur. On pourra prendre l'exemple du germanium Ge.

La forme dopée et conductrice du PANi est obtenue par traitement de la forme EB par un acide fort, comme l'acide chlorhydrique, qui conduit à une protonation des sites imine suivi d'un réarrangement interne de la chaîne de polymère pour une meilleure répartition des charges. Cette nouvelle forme du polyaniline, représentée sur la figure 16, est la seule forme conductrice. Cette forme, de couleur verte, est appelée éméraldine sel, notée ES.

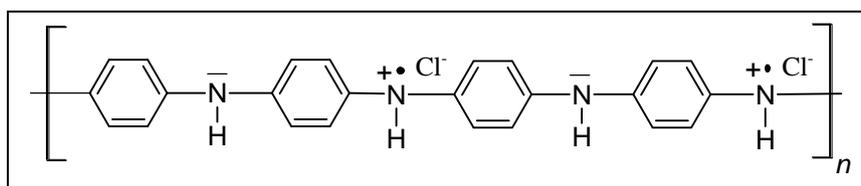


Figure 16 : Structure de l'éméraldine sel, notée ES

67. Préciser si la forme ES du polyaniline est le résultat d'un dopage de type p ou d'un dopage de type n .
68. Expliquer en quoi l'obtention d'une couleur verte pour la forme ES est compatible avec le fait qu'on ait dopé la forme EB de couleur bleue.

La forme ES conductrice peut être préparée par voie électrochimique :

On utilise un montage à trois électrodes : une électrode de travail en platine de surface 22 cm^2 où se déposera le polymère vert préparé, une contre-électrode en platine et une électrode au calomel saturée comme électrode de référence. Le montage est complété par un générateur de courant, un voltmètre et un ampèremètre. Les électrodes sont plongées dans une cellule contenant de l'acide chlorhydrique molaire et de l'aniline à une concentration de l'ordre de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Après amorçage de la réaction de polymérisation, le générateur est réglé de façon à obtenir une densité de courant de $46 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. La tension reste stable à 850 mV pendant 1 h puis diminue brusquement, signalant la fin de la synthèse. La masse de polymère obtenue est de 96 mg .

69. Schématiser le montage à trois électrodes utilisé pour la synthèse électrochimique de la forme ES du polyaniline. Justifier l'utilisation d'une contre-électrode.
70. Écrire la demi-équation d'oxydation de l'aniline en présence d'acide chlorhydrique et conduisant à la forme ES.

71. Définir et calculer le rendement faradique de la synthèse électrochimique de la forme ES du polymère.

Le dépôt d'un film polymère de PANi sur différents tissus a été étudié dans le but de mettre au point des nouveaux textiles, dits intelligents. La synthèse du PANi a été réalisée dans différents milieux acides (HCl, HBr et HF) de façon à étudier l'impact de l'anion dopant dans la forme ES du polyaniline. Ensuite le polymère est mélangé à de la colle et déposé sur un textile en coton et sur un textile en polyester. La conductivité du textile ainsi modifié est mesurée en fonction de la température.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

	Textile en coton			Textile en polyester		
Sans PANi	0,00334			0,000840		
Avec PANi	PANi _{Cl}	PANi _F	PANi _{Br}	PANi _{Cl}	PANi _F	PANi _{Br}
à 27 °C	107	79,5	116,6	51,7	47,6	51,8
à 40 °C	139	103	152	67,3	62	67,5
à 60 °C	168	125	183	81,3	74,9	81,5
à 80 °C	206	153	224	99,4	91,6	99,7

Tableau 6 : Conductivité électrique ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) de textiles avant et après dépôt de polyaniline sous forme ES

72. Commenter les résultats indiqués dans le tableau 6.

Un capteur chimique est un dispositif permettant la détection d'un type de molécule dans un environnement donné. Schématiquement, il est formé de deux parties : la couche sensible du capteur constituée par un matériau chimique dont les propriétés sont modifiées lors de la présence de la molécule à détecter, et un dispositif transformant une information chimique en un signal analytique.

73. Expliquer pourquoi l'utilisation du PANi comme couche sensible d'un capteur détectant la présence de molécules d'ammoniac NH_3 gazeux est envisageable.

ANNEXE à compléter et à rendre avec la copie

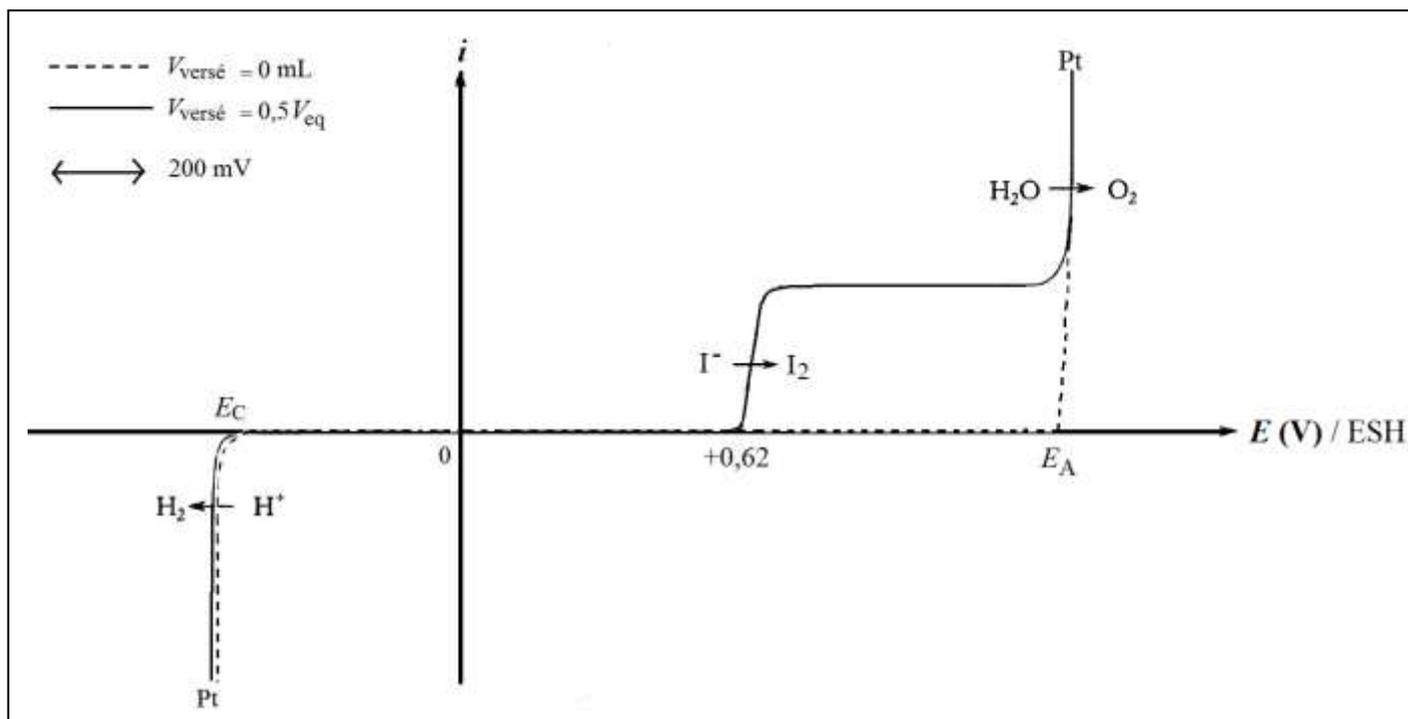


Figure 4 : Courbes courant-potential par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH au cours du titrage du dioxyde de soufre par le diiode pour différents volumes versés de solution de diiode

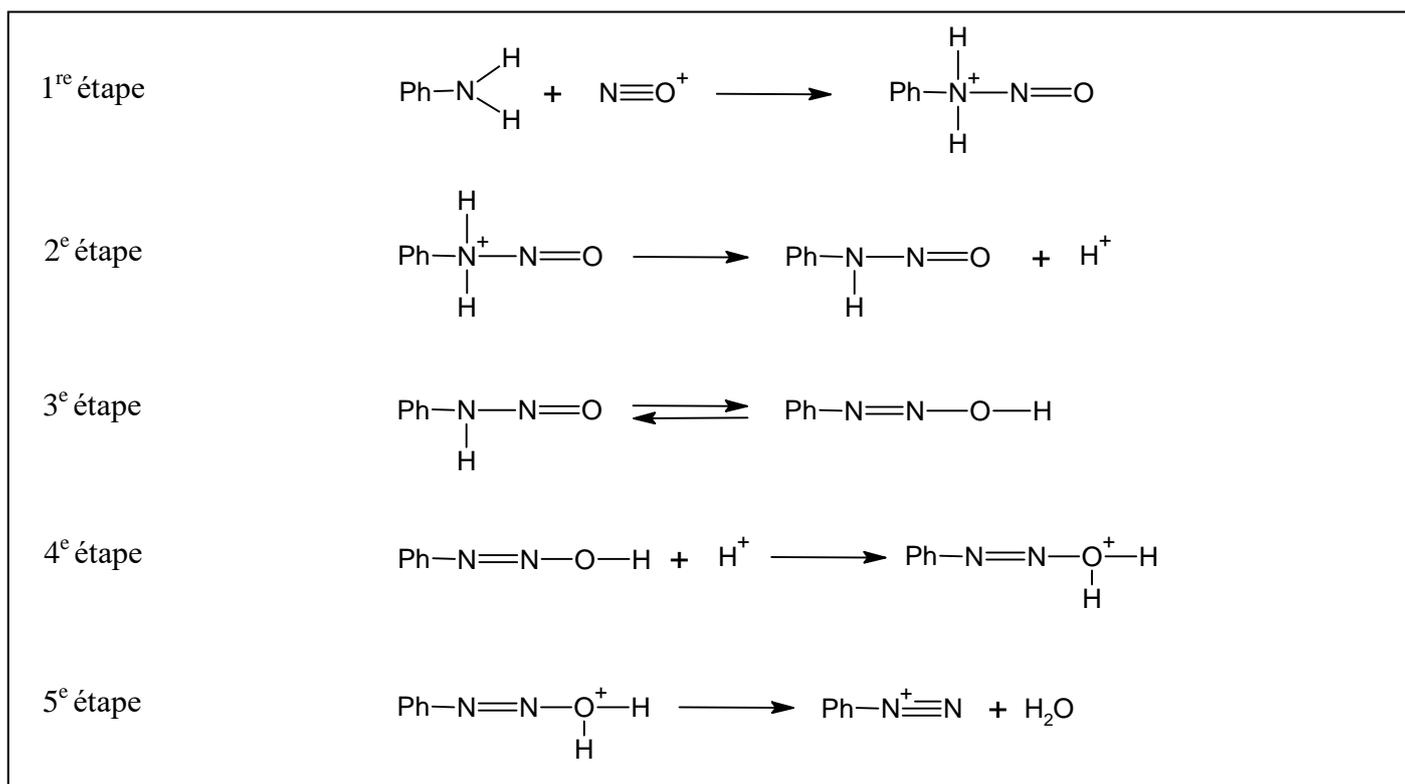


Figure 5 : Mécanisme de formation de l'ion benzènediazonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^+$ par action de l'ion nitrosonium NO^+ sur l'aniline

Orbitale	6s	6p _x	6p _y	6p _z	5d _{x²-y²}	5d _{z²}	5d _{yz}	5d _{xy}	5d _{xz}
xOy									
xOz									
yOz									
Orbitale	Ψ ₁	Ψ ₂	Ψ ₃	Ψ ₄	Ψ ₅	Ψ ₆			
xOy									
xOz									
yOz									

Tableau 5 : Analyse des propriétés de symétrie des orbitales de fragment dans le complexe [PtCl₆]²⁻

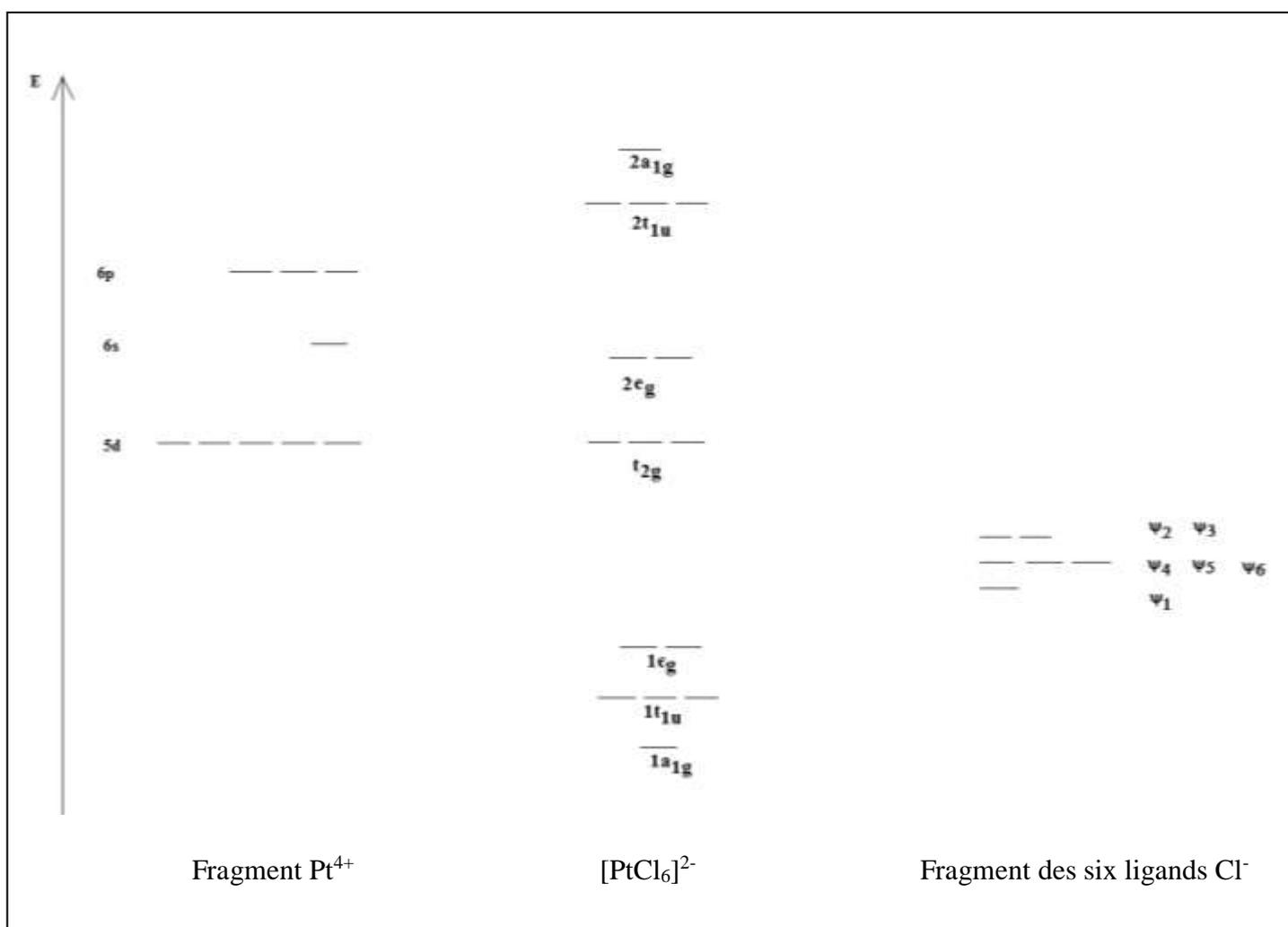


Figure 12 : Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe [PtCl₆]²⁻