

TD-produits de pétrochimie

Exercice n°1 :

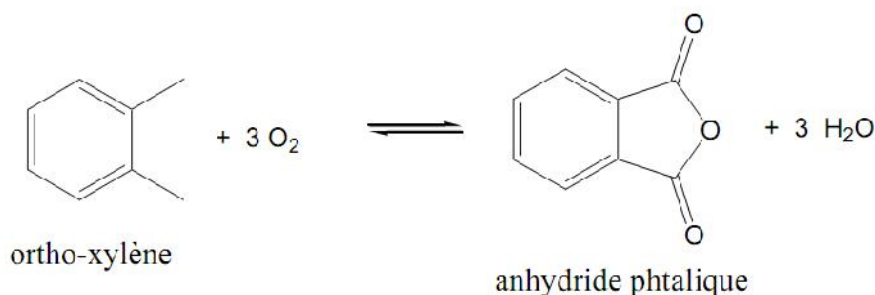
La synthèse industrielle de l'anhydride phtalique s'effectue à partir de l'ortho-xylène et en présence de di-oxygène.

1. Ecrire l'équation bilan de cette réaction ;
2. À 25°C, calculer le volume d'ortho-xylène liquide nécessaire à la formation de 1,0 kg d'anhydride phtalique solide.

Données : Densité à 25°C de l'ortho-xylène (liquide) : $d = 0,88$

Corrigé-Exo1 :

- 1) L'équation bilan de cette réaction :



- 2) Calcul du volume de l'ortho-xylène liquide nécessaire pour la formation de 1Kg d'anhydride phtalique solide:

Calculons d'abord, la masse d'ortho-xylène nécessaire :

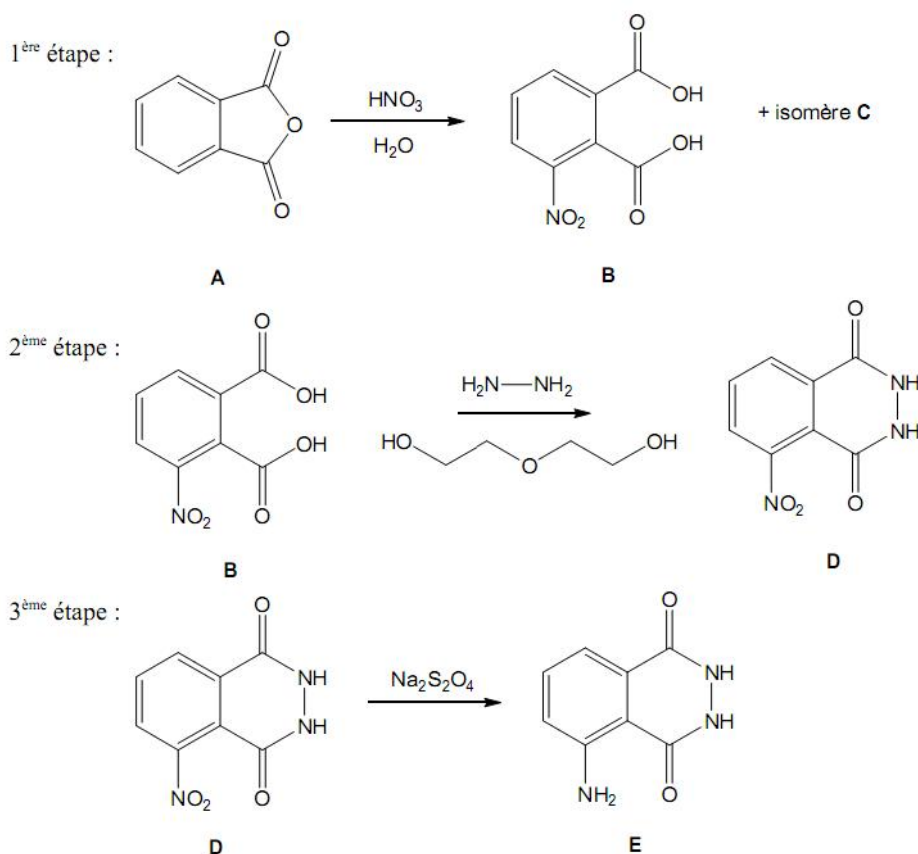
$$\begin{aligned}
 m(\text{Ortho-xylène}) &= M(\text{Ortho-xylène}) \times 1\text{Kg} / M(\text{Anhydride phtalique}) \\
 &= 106 \times 1\text{Kg} / 154 \\
 &= 0,6883\text{kG}
 \end{aligned}$$

Or, $d^{25^\circ\text{C}} = m/V = 0,88\text{Kg/L}$ on aura alors, $V = m/d^{25^\circ\text{C}}$

$$\begin{aligned}
 \text{AN : } V(\text{ortho-xylène}) &= 0,6883 / 0,88 \\
 &= 6,8810^{-3} \text{ litres (6,88ml)}
 \end{aligned}$$

Exercice n°2 :

On propose la synthèse en trois étapes du luminol **E** à partir de l'anhydride phtalique **A** selon le schéma de synthèse suivante :



a) La première étape consiste en la nitration du cycle aromatique ainsi qu'en l'hydrolyse de la fonction anhydride d'acide.

1a. Représenter la formule de Lewis de l'électrophile qui réalise la substitution électrophile sur le cycle aromatique. Donner le mécanisme de formation de cet électrophile.

2a. Représenter l'isomère de position C qui pourrait aussi se former.

3a. Proposer un mécanisme pour l'hydrolyse de la fonction anhydride d'acide.

b) La deuxième étape consiste en une cyclisation par formation de fonctions amide à partir de l'hydrazine, $\text{H}_2\text{N-NH}_2$. On utilise le diéthylèneglycol, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, comme solvant ($T_{\text{eb}} = 245^\circ\text{C}$ sous 1 bar).

1b. Donner l'équation bilan équilibrée de cette étape.

2b. Expliquer pourquoi à température ambiante la formation d'une amide ne se fait pas directement entre un acide carboxylique et une amine. Puis donner l'équation bilan de la réaction probable entre un acide carboxylique (noté **R-COOH**) et une amine (notée **R-NH₂**) à température ambiante.

c) La troisième étape consiste à transformer la fonction nitro, **-NO₂**, en fonction amine sous l'action de l'ion dithionite **S₂O₄²⁻**. L'ion dithionite appartient à un couple redox avec l'ion sulfite **SO₃²⁻**.

1c. Donner la formule de Lewis de l'ion sulfite **SO₃²⁻** puis proposer une représentation

tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer la géométrie de l'ion.

2c. Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans les ions dithionite et sulfite. En Déduire l'espèce oxydante et l'espèce réductrice.

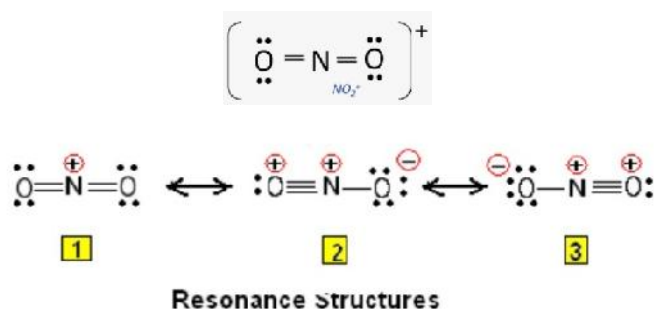
3c. Indiquer la nature de la réaction que subit le composé **D** et donner l'équation bilan équilibrée de la troisième étape. **D** sera abrégé en **R-NO₂** et **E** en **R-NH₂**.

Données : Numéro atomique : Z(H) = 1 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8 ; Z(S) = 16

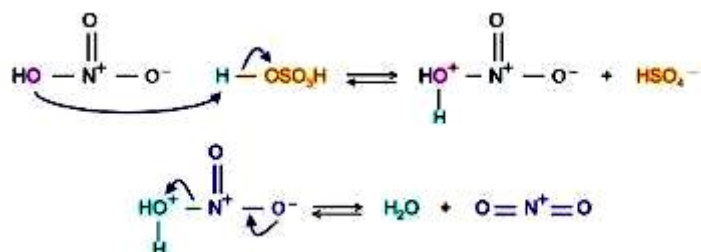
Corrigé-Exo2 :

a) La première étape :

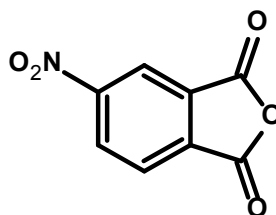
1a- la formule de Lewis de l'électrophile, ion nitronium (**NO₂⁺**): il faut calculer le nombre de doublet : $n=8 \times 2 + 4=16/2=8DL$



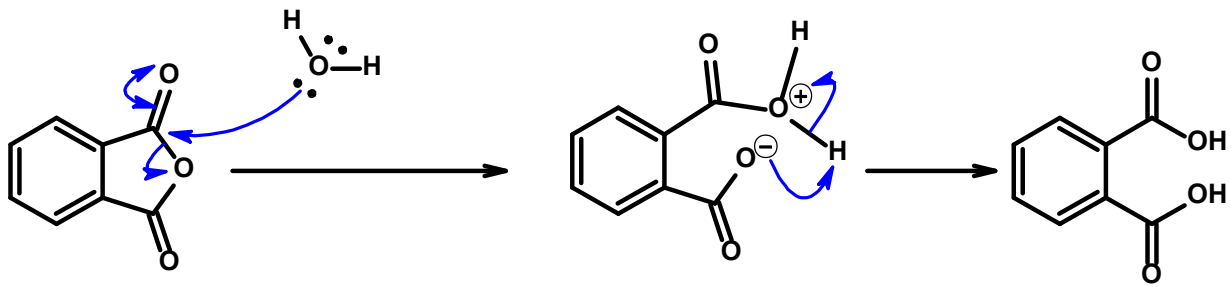
Mécanisme de formation de cet électrophile : en présence d'un acide (H₂SO₄ par exemple)



2a- L'isomère de position **C** :



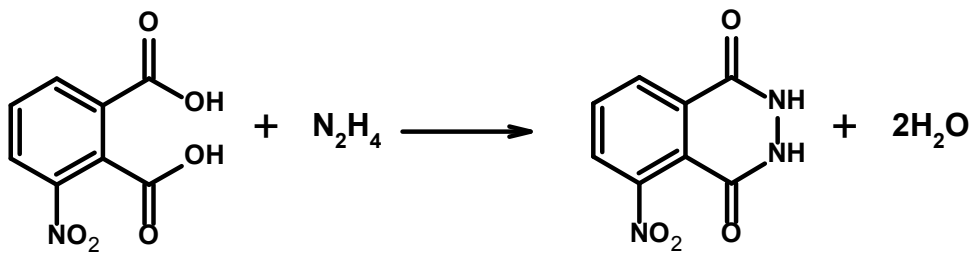
3a- mécanisme pour l'hydrolyse de la fonction anhydride d'acide :



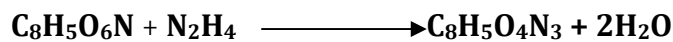
Remarque : l'hydrolyse s'effectue en présence d'un acide.

b) La deuxième étape :

1b- L'équation bilan équilibrée de cette étape :

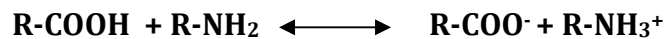


Ou bien :

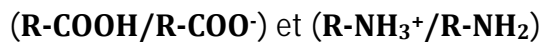


2b-

- à température ambiante la formation d'un amide ne se fait pas directement entre un acide carboxylique et une amine. Car l'hydroxyle est un mauvais groupement partant (nucléofuge) et donc moins hydrolysable. En effet, pour le rendre un bon nucléofuge, il faut l'estérifier ou aciduler le milieu réactionnel par un acide adéquat.
- L'équation bilan de la réaction probable entre un acide carboxylique (noté **R-COOH**) et une amine (notée **R-NH₂**) à température ambiante s'écrit comme suit :



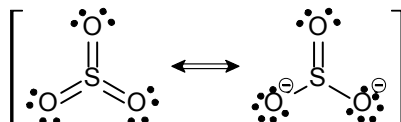
Il s'agit d'une réaction acido-basique des couples suivants :



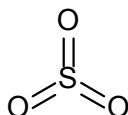
c) La troisième étape :

1c- la formule de Lewis de l'ion sulfite SO_3^{2-} :

De la même manière de ce qui précède : $n = 6 \times 3 + 6 = 24/2 = 12\text{DL}$ donc



Représentation 3D du modèle VSEPR :



Géométrie de l'ion : **AX₃ (trigonale plane)**

2c- le nombre d'oxydation du soufre dans les ions dithionite (**S₂O₄²⁻**) :

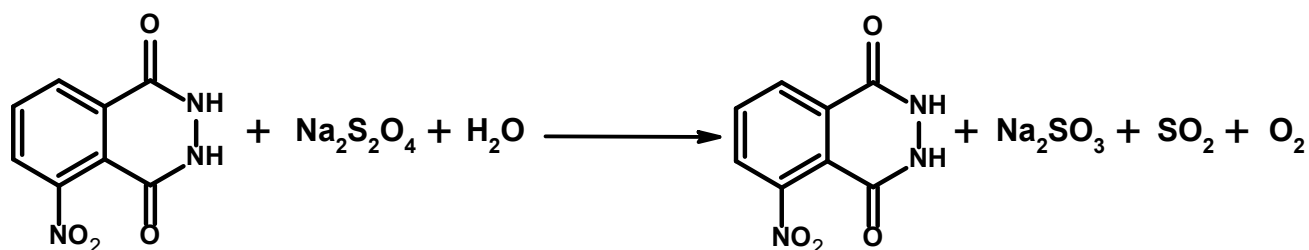
2x + 4(2-) = 2- où : **x = 3+** (avec x= le nombre d'oxydation). C'est une espèce réduite

Le nombre d'oxydation du soufre dans les ions sulfite (**SO₃²⁻**) :

x + 3(2-) = 2- où : **x = 4+** C'est une espèce oxydante

3c- - le composé **D** subit une réaction de réduction ;

- l'équation bilan équilibrée de la troisième étape :



Ou encore :

