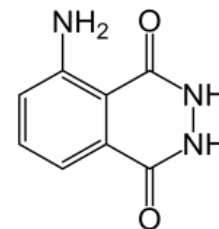


36^{èmes} OLYMPIADES DE LA CHIMIE
2019/2020
Thème : Chimie dans la ville
ACADEMIE DE BORDEAUX



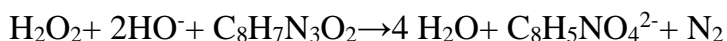
LE LUMINOL

Le luminol représenté ci-contre est un composé organique permettant de détecter les traces de sang lavé sur les scènes de crime. Toute investigation policière, sur un lieu où un crime a été commis, repose sur le fait que rien ne peut être effacé sans laisser de trace. Ceci est particulièrement vrai pour une tache de sang qui, sans l'utilisation de produits spécifiques, et même après lavage, restent sur le lieu du crime pendant des années, sans que personne ne s'en aperçoive.



En solution neutre, le luminol existe sous forme de zwitterion (Composé neutre possédant en nombre égal des charges électriques formelles d'une unité et de signes opposés). Cet ion dipolaire montre une fluorescence bleue quand il est exposé à la lumière.

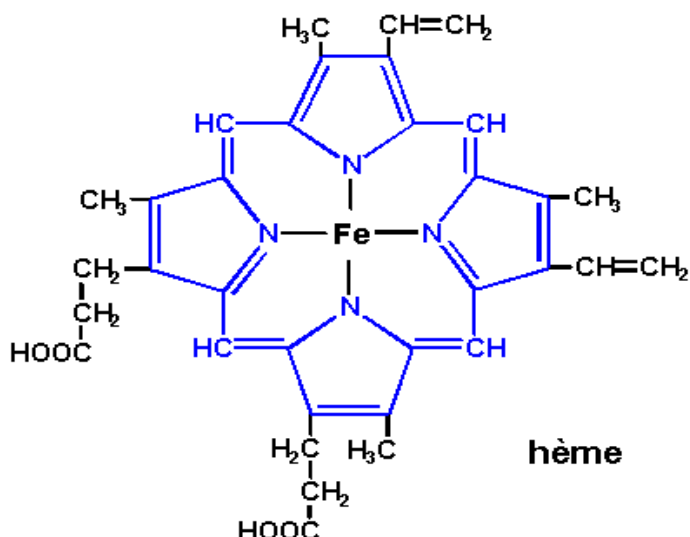
En milieu basique, le luminol présente une chimiluminescence, avec un éclat bleu caractéristique, lorsqu'il est mélangé avec un oxydant tel que l'eau oxygénée. En effet, le produit formé (le dianion 6-aminophtalate), est porteur d'un trop plein d'énergie, il est dans un état dit «excité». Il va retrouver un état stable, en libérant de l'énergie sous forme d'énergie lumineuse !



Cette réaction est très lente, mais lorsque l'on ajoute des ions Fe^{3+} complexés (tel que l'ion hexacyanoferrate (III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), la réaction se produit beaucoup plus rapidement.

Un **complexe** est un édifice polyatomique (qui peut être neutre, chargé positivement ou négativement) constitué d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des anions appelés ligands

Les complexes sont souvent colorés c'est le cas de l'hème, qui est un complexe de fer rouge qui donne sa couleur au sang.



SYNTHÈSE DU LUMINOL

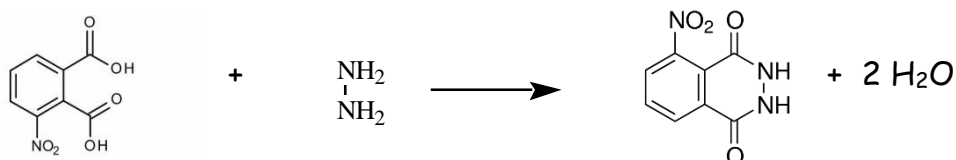
Il s'agit de réaliser ici la synthèse du Luminol, (ou 5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione).

Le mécanisme de réaction est le suivant : L'acide 3-nitrophthalique réagit avec l'hydrazine pour former le 3-nitrophthalhydrazide qui est un produit intermédiaire de réaction. Par la suite, par un mécanisme de réduction, le 3-nitrophthalhydrazide réagit avec l'hydrosulfite de sodium dans de l'eau pour former le 3-aminophthalhydrazide, communément appelé le luminol (C₈H₇N₃O₂).

NB: Le port de la blouse, de lunettes et de gants est indispensable pour cette synthèse.
Port de gants : attention aux sources de chaleur, les gants pourraient fondre.
Les manipulations se feront sous la hotte

PREMIÈRE ÉTAPE: ADDITION D'HYDRAZINE SUR L'ACIDE 3-NITROPHALIQUE

Equation de réaction :



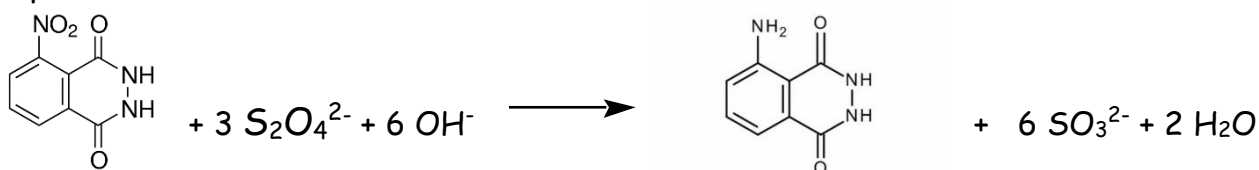
acide 3-nitrophthalique	hydrazine	3-nitrophthalhydrazide	
Données :	Quantité	Quantité de matière engagée (en mol)	Dangers
Acide 3-nitrophthalique M = 211,13 g/mol T _f = 213-216°C Légèrement soluble dans l'eau CAS : 603-11-2	0,5 g		IRRITANT
Hydrazine En solution aqueuse à 20 % en masse M = 32,05 g/mol CAS : 302-1-02	0,5 mL		Danger TOXIQUE, CORROSIF SUSPECTE CANCERIGENE
1,2-propanediol M = 76,10 g/mol d = 1,036 g/mL T _{eb} = 188 °C CAS : 63625-56-9	2 mL		HYGROSCOPIQUE






1. Mettre la hotte aspirante en marche. Se munir d'un thermomètre et le placer dans la hotte, prêt à l'emploi.
2. Déposer un grain de pierre ponce dans le tube à essai.
3. Mettre des gants de protection. Ajouter 0,5 g d'acide 3-nitrophthalique, 2,0 mL de 1,2-propanediol et 0,5 mL d'hydrazine à 20%. Agiter pour bien mélanger.

4. Placer le tube à essai debout dans le bain de sable. Le mélange réactionnel doit être immergé dans le bain de sable (faire une butte avec le sable si nécessaire).
 5. Placer doucement le thermomètre dans le tube à essai pour ne pas casser ce dernier. Attacher le thermomètre à l'aide d'une pince.
 6. Chauffer le bain de sable à haute température jusqu'à ce que le mélange réactionnel se mette à bouillir. **Noter la température d'ébullition initiale.**
 7. Continuer de chauffer jusqu'à atteindre 150°C et éponger les gouttes d'eau qui se forment à l'extrémité du tube avec du papier filtre.
 8. Une fois la réaction à 150°C, continuer de chauffer pendant 15 min.
 9. Pendant que la réaction chauffe, chauffer 15 mL d'eau distillée dans une éprouvette de 20 mL dans la même « marmite ». (ce chauffage ne doit pas être trop anticipé de manière à limiter les pertes par évaporation).
 10. Après chauffage, laisser refroidir le tube à essai à température ambiante jusqu'en dessous de 100°C. (Ne pas éteindre le bain de sable, diminuer la température - indication 250°C. Garder le thermomètre à l'intérieur du bain de sable et surveiller la température).
 11. Ajouter 3 mL de l'eau chauffée à l'étape 9 dans le tube à essai. **Noter vos observations.**
 12. Placer le tube à essai dans un bain de glace pendant 5-10 min.
 13. Refroidir 10 mL d'eau distillée dans le bain de glace par la même occasion.
 14. Filtrer sous vide les cristaux de 3-nitroptalhydrazide et rincer avec des petites portions d'eau distillée glacée.
- Déchets : Jeter le filtrat dans la cuve « Déchets liquides d'Hydrazine ».

DEUXIÈME ÉTAPE: RÉDUCTION DU GROUPEMENT NITRO

Equation de la réaction :



Données	Quantité	Nb Moles	Dangers
Hydroxyde de sodium 1,25 mol/L (aq) M = 40,00 g/mol	20 mL		 CORROSIF SENSIBLE A L'HUMIDITÉ
Hydrosulfite de sodium M = 174,11 g/mol T _f => 300°C	1 g		 INFLAMMABLE  TOXIQUE, IRRITANT
Acide acétique glacial M = 76,10 g/mol d = 1.036 g/mL	1 mL		 INFLAMMABLE  CORROSIF

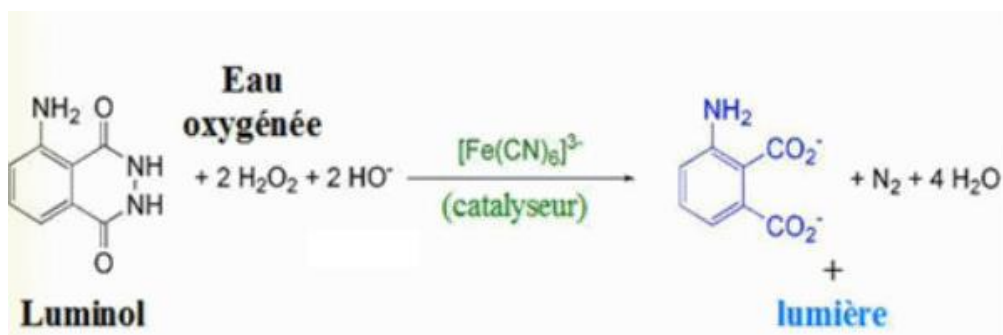
1. Replacer les cristaux de 3-nitroptalhydrazine dans le tube de la réaction avec un entonnoir.

2. Ajouter 3 mL de solution de soude à 1,25 mol/L dans le tube à essais. (*rincer l'entonnoir avec cette solution*). **Noter vos observations.**
3. Ajouter 1 g d'hydrosulfite de sodium dans le tube à essais, agiter et rincer avec un peu d'eau les parois (pissette).
4. Utiliser le bain de sable pour porter le mélange à ébullition. **Noter la température d'ébullition.**
5. Après 3min d'ébullition, retirer le tube à essai du bain de sable.
6. Ajouter 1 mL d'acide acétique glacial dans le tube à essai et bien mélanger.
7. Refroidir le milieu réactionnel dans un bain de glace pendant 5 min exactement. Refroidir également 10 mL d'eau distillée dans le bain de glace. Pendant ce temps, nettoyer le filtre Büchner et peser le filtre papier de la prochaine filtration.
8. Récupérer les cristaux de luminol par filtration sous vide, les laver avec 4 mL d'eau distillée glacée.

Déchets : Jeter le filtrat dans la cuve « Déchets liquides d'Hydrazine ».

Jeter les gants, serviettes en papier, et solides dans la cuve « Déchets solides d'Hydrazine ».

OXYDATION DU LUMINOL : réaction de chimiluminescence



La réaction de chimiluminescence que nous allons réaliser résulte de l'oxydation du luminol par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), en milieu basique et en présence d'hexacyanoferrate (III) de potassium.

*Afin d'observer cette belle réaction, nous la réaliserons dans l'obscurité (chambre noire). ???
On prévoit d'utiliser des « colorants » ? Eosine ? Fluorescéine ?...*

Le précipité obtenu dans l'étape précédente est dissous dans une solution de soude : placer le luminol et le filtre papier dans un entonnoir et utiliser 15 mL de soude à 1,25 mol/L pour rincer les cristaux du filtre papier dans un erlenmeyer de 250 mL. Rincer le filtre avec 5 mL d'eau distillée. (*Noter que si vous combinez vos cristaux avec ceux d'autres groupes, n'utilisez pas plus de solution de soude et d'eau pour la totalité de l'opération.*)

3. Diluer cette solution avec 100 mL d'eau distillée. (solution A).

Garder l'erlenmeyer sous la hotte.

On prépare ensuite une solution avec 20 mL d'hexacyanoferrate (III) de potassium (ou ferricyanure de potassium) à 0,01 mol/L à laquelle on ajoute **au dernier moment**, 20 mL d'eau oxygénée à 3 % (solution B).

Pour observer le phénomène de chimiluminescence, mélanger ensuite les solutions A et B, dans l'obscurité.

Pour apprécier le rendement de votre synthèse, vous déclencherez un chronomètre au moment précis où vous réaliserez votre mélange. Le meilleur rendement sera apprécié par la plus longue chimiluminescence.

Annexes :

Le catalyseur

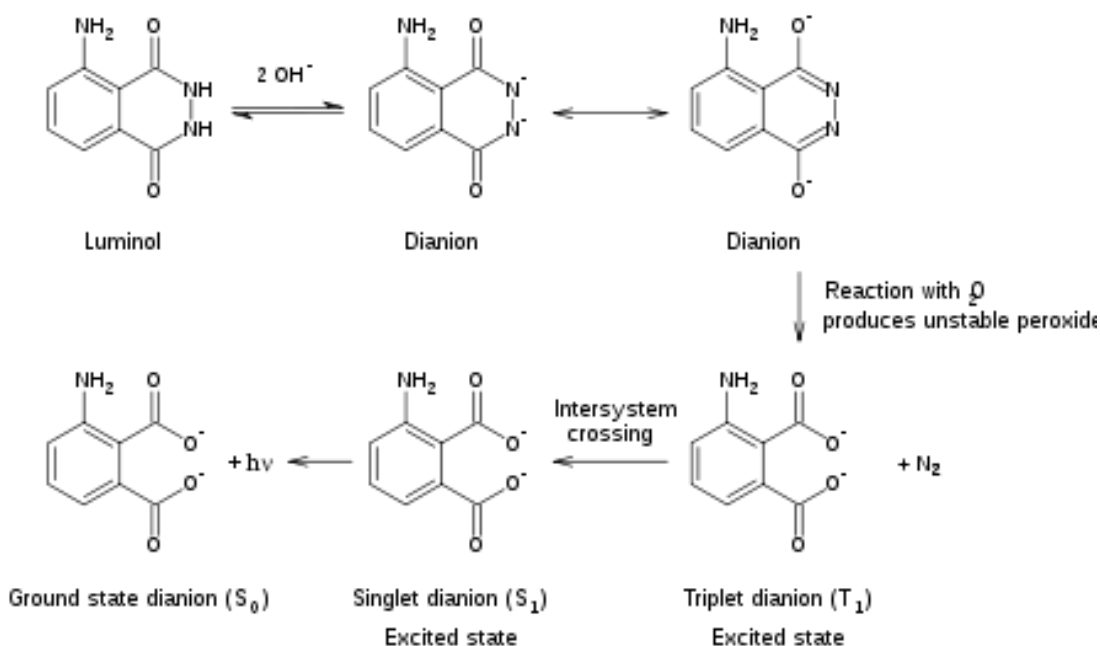
Le Fe^{3+} arrangé : il s'agit d'un ion complexe, c'est à dire d'une association d'un ion central, ici Fe^{3+} , autour duquel se sont greffés des espèces appelés ligands, riches en électrons. Ici, il y a six ligands et ce sont des ions cyanure CN^- ! C'est pour cela qu'il ne faut pas basculer en milieu acide, car on pourrait former de l'acide cyanhydrique, violemment toxique. **C'est aussi pour cela que tout le monde se rincera abondamment les mains à l'issue de la séance.**

La formule du complexe : $Fe(CN)_6^{3-}$.

Il existe un autre catalyseur de type « Fe^{3+} arrangé »... dans le sang ! Mais oui, les experts ! La détection de traces de sang par chimiluminescence ! C'est donc cela !

(toutefois ce n'est pas le même ion complexe de Fe^{3+} , ce n'est pas le même ligand...)

Proposition de mécanisme détaillé :



Prélab :

Généralités :

1. Qu'est-ce que la chimiluminescence ?

2. Quelle peut être une des utilisations du luminol ?

Synthèse du luminol

3. Quels sont les risques liés à l'utilisation de l'hydrazine ? Donner la signification de chacun des pictogrammes de sécurité concernant ce composé. Citez les EPI nécessaires à son utilisation.
4. Sous quelle forme est utilisée l'hydrazine dans cette synthèse ?
Quelle quantité de matière d'hydrazine est mise en jeu ?
5. Quel est le réactif limitant de la première étape de la synthèse du luminol ?
6. Quel est le réactif limitant de la seconde étape de la synthèse du luminol ?
7. Quelle masse théorique maximale de luminol est-il possible d'obtenir avec les quantités mises en jeu dans cette synthèse ?
8. Sur les réactifs chimiques de la première étape identifiez les sites nucléophiles et électrophiles susceptibles de réagir.
9. Quel est le solvant dans la première étape de la synthèse du luminol ?
10. Même question pour la seconde étape ?
11. Pour la seconde étape vous faut-il s'attendre à observer une température d'ébullition supérieure ou inférieure à celle de la première étape ?
12. Quel est le rôle de l'hydrosulfite de sodium ?

Oxydation du luminol

13. Quel type de réaction est utilisé pour la chimiluminescence du luminol ? Écrire l'équation de la réaction (couples $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4^{2-} / \text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$)

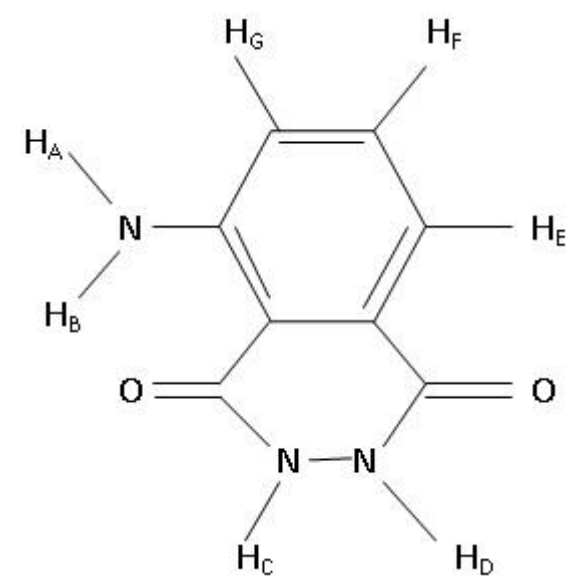
14. Quels sont les dangers associés aux réactifs ? Mesures de précautions à prendre ?
15. Quel est le réactif de base et quels groupes caractéristiques présente-t-il ?
16. D'après l'équation bilan, quel sous-produit de la réaction d'oxydation du luminol permet de dire que la réaction est totale ?
17. Quelle partie de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 attaque les atomes d'azote du luminol ?
18. Sachant que les atomes sont accrochés dans l'ordre suivant : H-O-O-H, si on arrache deux H^+ à la molécule H_2O_2 que reste-t-il ?
19. Quel rapport y-a-t-il entre la molécule H_2O_2 et le symbole plutôt surprenant « ${}_2O$ » présenté dans une partie du mécanisme ?
20. Proposer un schéma de l'ion Fe^{3+} entouré de ses six ligands CN^- .
Aide : la structure obtenue a une forme géométrique simple : un octaèdre dont les six coins correspondent aux CN^- et dont le centre est occupé par le Fe^{3+} .
21. Pourquoi le luminol peut-il permettre de détecter des traces de sang sur des scènes de crime ?

Post lab :

1/ D'après vos observations quel est le rôle de l'ajout d'eau (étape 11) dans le protocole de la première étape de la synthèse du luminol ?

2/ De quelle couleur est le 3-nitroptalhydrazide ?

Les chercheurs réalisent sur le luminol une analyse RMN du proton à 400 MHz qui révèle la présence de 5 signaux. Compléter le tableau suivant :

	Signal ppm	Nombre de protons	Multiplicité	Protons associés
	11,2		singulet	
	7,49	1	triplet	F
	7,36		singulet	
	6,999	1	doublet	
	6,939	1	doublet	G

Matériel :

- Dispositif filtration sous vide
- Plaque-chauffante + « marmite » + sable
- Erlenmeyer 250mL
- Thermomètre
- Verre de montre ou sabot de pesée
- Tubes à essai
- Bêchers 50 et 100 mL
- Éprouvettes graduées 20 mL, 100mL
- Pincés
- Entonnoir
- Cuvette émaillée
- Pipette jaugée 2mL, pipette graduée 1 mL, poire à pipeter
- Pissette eau distillée
- Gants et lunettes
- Balances
- Pierre ponce
- Papier essuie-tout
- Flacon récupération : déchets liquides d'hydrazine

Réactifs

- acide 3-nitrophtalique
- propane 1,2 diol
- hydrazine à 20%
- solution de NaOH à 1,25 mol/L
- hydrosulfite de sodium
- acide acétique glacial
- solution de $K_2Fe(CN)_6$ à 0,01 mol/L
- H_2O_2 à 3%