

EXERCICE I : QUELQUES ALCOOLS DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE (10 points)

Les alcools se forment naturellement par fermentation de certaines solutions sucrées : le jus de raisin se transforme ainsi en éthanol lors de la fabrication du vin par exemple. Dans l'industrie chimique, bien d'autres procédés conduisent à la production d'alcools qui seront eux-mêmes à la base de la fabrication de nombreux produits : solvants, polymères, détergents...

Les trois parties de cet exercice sont indépendantes. Elles concernent trois alcools parmi les plus importants de l'industrie chimique.

1. Le méthanol

DOCUMENT 1 : PRODUCTION ET USAGES DU MÉTHANOL

Le méthanol est un liquide incolore et inflammable ; il est miscible à l'eau, aux alcools, aux esters et à la plupart des autres solvants organiques.

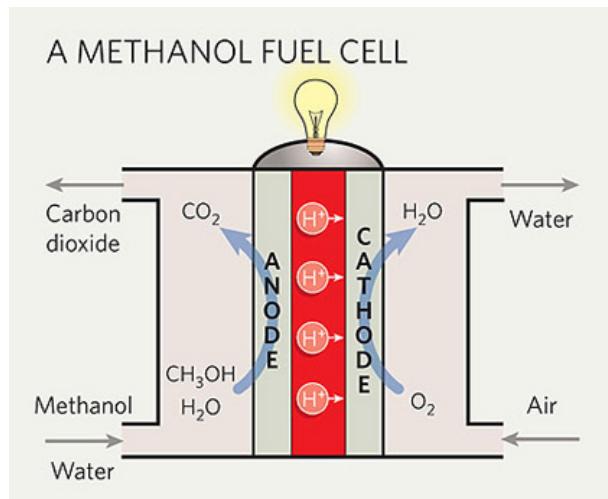
Pour produire du méthanol, l'hydrogénéation du dioxyde de carbone est la voie la plus étudiée actuellement.

Ce procédé peut être modélisé par la réaction chimique dont l'équation est : $\text{CO}_2 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{méthanol} + \text{H}_2\text{O}$

Le méthanol intervient par exemple dans la production du formaldéhyde, de l'acide acétique ou encore du MTBE (2-méthoxy-2-méthylpropane), lequel est un adjuvant des carburants. Dans de moindre volumes, le méthanol est utilisé dans les piles à combustible DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) ou encore dans le traitement des eaux usées.

D'après un rapport réalisé pour l'ADEME, juin 2010

DOCUMENT 2 : SCHÉMA D'UNE PILE À COMBUSTIBLE AU MÉTHANOL



D'après www.machine-history.com

- 1.1.** Le tableau suivant donne les électronégativité des atomes H, C et O dans l'échelle de Pauling.
À l'aide de ces données, justifier le caractère polaire de la molécule de méthanol.

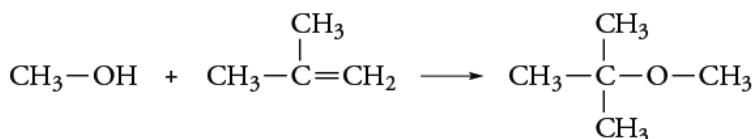
Atome	H	C	O
Électronégativité	2,2	2,5	3,4

1.2. Associer chacune des équations ou demi-équations suivantes à un des usages du méthanol cités en exemple.

- (a) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$
(b) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

1.3. Dans la demi-équation électronique (a) ci-dessus, le méthanol intervient-il en tant qu'oxydant ou en tant que réducteur ? Justifier la réponse.

1.4. La synthèse du MTBE peut être modélisée par la réaction d'équation suivante. L'alcène réagissant avec le méthanol présente-t-il une isomérisie Z/E ? Justifier la réponse.



1.5. La recherche étudie actuellement la voie de production du méthanol citée dans le **document 1**. Quel(s) intérêt(s) celle-ci présente-t-elle du point de vue du respect de l'environnement ?

2. L'éthanol

L'éthanol est très utilisé en tant que solvant car il est miscible avec la plupart des composés organiques. C'est également un carburant, ajouté à l'essence en diverses proportions selon les pays. Une grande partie de l'éthanol industriel est produite par l'hydratation de l'éthène C_2H_4 par catalyse acide.

2.1. Écrire l'équation de la réaction chimique correspondant à la synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthène.

2.2. À quelle grande catégorie de réactions en chimie organique cette réaction appartient-elle ? Justifier la réponse.

2.3. La première étape du mécanisme réactionnel de cette réaction chimique consiste en une réaction entre la molécule d'éthène et un ion hydrogène H^+ provenant du catalyseur.

Identifier les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons puis représenter, à l'aide d'un flèche courbe, le mouvement du doublet d'électrons de cette étape.

2.4. Pour quelle raison, au cours d'un étape ultérieure, l'ion H^+ sera-t-il nécessairement régénéré ?

3. Le butan-2-ol

Le butan-2-ol est surtout un intermédiaire en synthèse organique. La règle de Zaïtsev en chimie organique stipule que, lors de la déshydratation d'un alcool, la double liaison se forme plutôt entre l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle et l'atome de carbone voisin le moins hydrogéné (porteur du moins grand nombre d'atomes d'hydrogène).

3.1. Déshydratation du butan-2-ol

Déterminer la formule semi-développée de l'alcène obtenu majoritairement après la déshydratation du butan-2-ol. On détaillera le raisonnement.

3.2. Oxydation du butan-2-ol

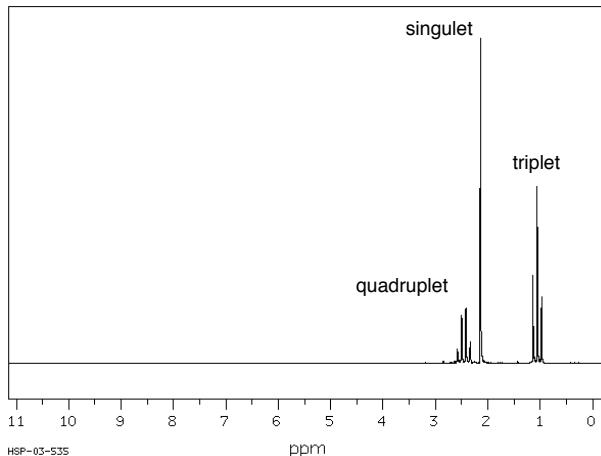
L'oxydation du butan-2-ol peut conduire à la formation d'un solvant, la butanone.

3.2.1. Donner la formule topologique de la butanone.

3.2.2. Le laboratoire de recherche et de développement d'une entreprise innovante cherche à mettre au point un procédé d'oxydation du butan-2-ol en butanone respectant l'environnement. Le technicien réalise le spectre RMN du produit fabriqué par ce procédé. Ce spectre est reproduit ci-après sur le **document 3**.

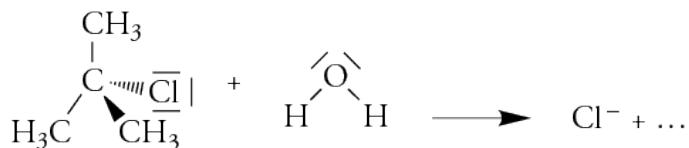
Le produit formé est-il bien celui attendu ? Justifier soigneusement la réponse.

DOCUMENT 3 : SPECTROSCOPIE RMN DU PROTON



EXERCICE II : ENCORE UN PEU DE CHIMIE ORGANIQUE (10 points)

On s'intéresse dans cet exercice à la réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane



On rappelle que, dans le modèle de la représentation de Lewis, une liaison covalente est représentée par un trait entre deux atomes et qu'un doublet non-liant est représenté par un trait localisé sur un atome.

Les deux parties de cet exercice sont largement indépendantes. La première partie permet de trouver la nature de la réaction après une analyse de spectres IR et RMN du proton et la deuxième partie est une étude cinétique de la réaction.

1. Étude de la transformation chimique

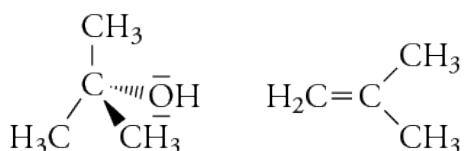
- 1.1.** Préciser les polarités de la liaison C – Cl dans le 2-chloro-2-méthylpropane et des liaisons O – H dans l'eau, en utilisant les données d'électronégativité χ suivantes :

$$\chi(\text{H}) = 2,20; \chi(\text{C}) = 2,55; \chi(\text{Cl}) = 3,16; \chi(\text{O}) = 3,44$$

- 1.2.** À l'aide des formules de Lewis de l'eau et du 2-chloro-2-méthylpropane données précédemment, identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons pouvant être mis en jeu dans cette réaction.

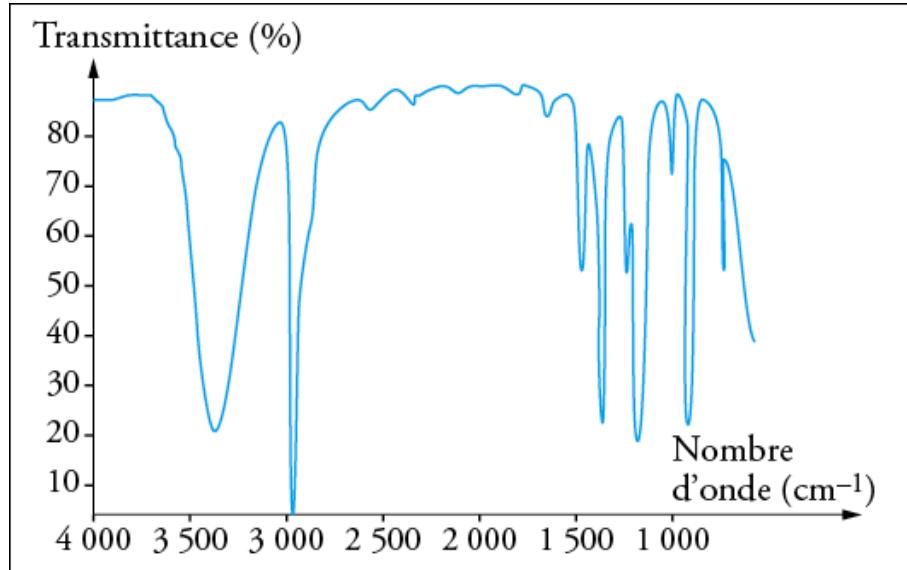
- 1.3.** La réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane peut conduire à deux produits par une substitution ou une élimination.

Attribuer à chaque molécule représentée ci-dessous le type de réaction en justifiant la réponse.

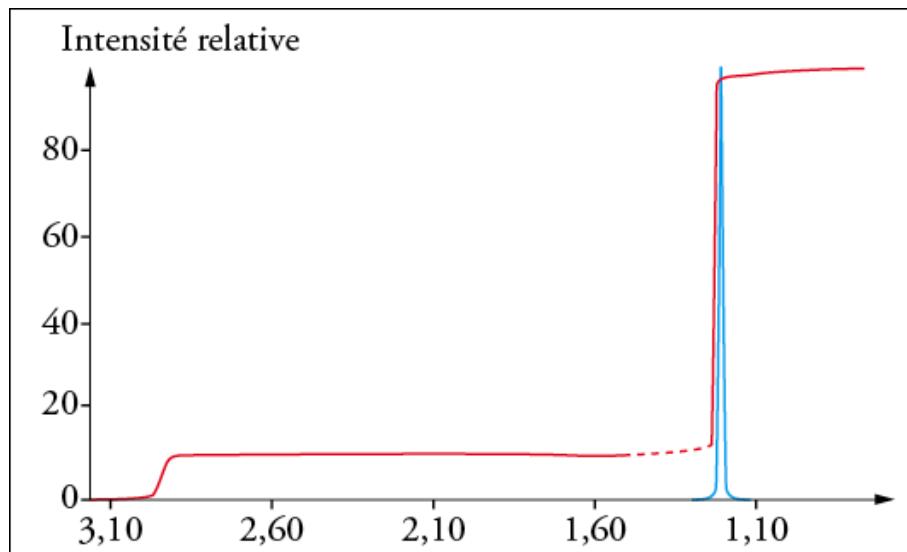


Afin de connaître le produit de réaction formé parmi les deux présentés ci-dessus, ses spectres IR et RMN du proton sont effectués. Ces spectres sont respectivement présentés dans les **document 2** et **3**.

DOCUMENT 1 : SPECTRE IR DU PRODUIT OBTENU



DOCUMENT 2 : SPECTRE RMN DU PROTON DU PRODUIT OBTENU



1.4. À partir du spectre IR fourni dans le **document 1**, indiquer la présence ou l'absence de chaque groupe caractéristique mentionné dans le tableau ci-dessous.

Groupe	O – H ⁽¹⁾	C – H ⁽²⁾	C – H ⁽³⁾	C = C
Nombre d'onde (en cm ⁻¹)	3200 – 3400	3000 – 3100	2810 – 3000	1620 – 1680

⁽¹⁾ Alcools avec liaisons H

⁽²⁾ C lié à une double liaison

⁽³⁾ C ayant quatre liaisons covalentes simples

- 1.5.** Identifier le produit de la réaction à partir du spectre RMN du proton fourni dans le **document 2** et en utilisant éventuellement les résultats de la question précédentes.

Proton	C = CH ₂	C – O – H	CH ₃ – C = C	CH ₃ – C – O
Déplacement chimique δ (en ppm)	4,5 à 6	0,7 à 5,5 ⁽¹⁾	1,6	1,15 à 1,3

⁽¹⁾ La position du signal dépend fortement du solvant et de la concentration

- 1.6.** À partir des réponses aux questions précédentes, donner la nature de la réaction étudiée.

- 1.7.** Justifier qualitativement que cette réaction puisse être suivie par conductimétrie, technique consistant à mesurer la conductivité (capacité à laisser passer le courant électrique) de la solution.

2. Étude de la cinétique de la réaction

Deux mélanges eau/acétone sont étudiés à différentes températures. L'eau est ici en large excès; elle intervient donc comme solvant et comme réactif. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Eau	Acétone	2-chloro-2-méthylpropane	Température (en °C)
Expérience A₁	30 g	20 g	1,0 mL	25
Expérience A₂	30 g	20 g	1,0 mL	30
Expérience A₃	30 g	20 g	1,0 mL	40
Expérience B	25 g	25 g	1,0 mL	40

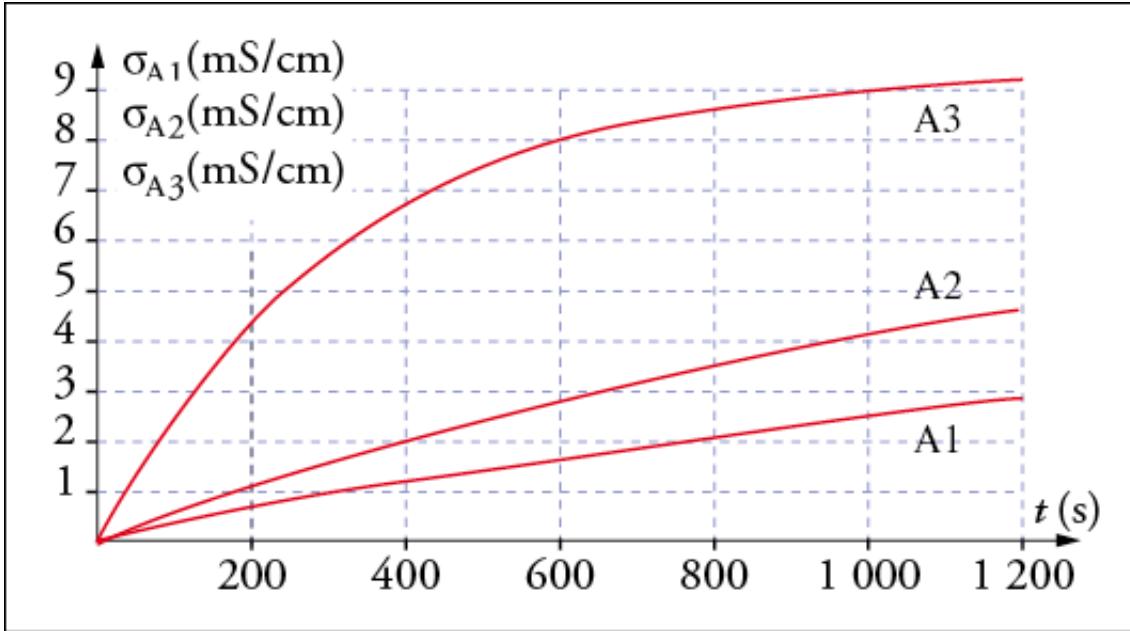
Le mélange eau/acétone est introduit dans un becher de 100 mL qui est placé dans un bain thermostaté. Lorsque la température à l'intérieur du becher est stabilisée à la valeur désirée, une sonde conductimétrique est introduite puis 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane est versé dans le milieu réactionnel sous agitation. Au bout de quelques secondes, l'agitation est stoppée puis la conductivité de la solution est suivie au cours du temps à l'aide d'un système informatisé. La durée de l'acquisition est de 20 minutes pour chaque étude.

On suppose que la conductivité σ à la date t est proportionnelle à l'avancement de la réaction $x(t)$, ce qui se traduit par la relation suivante : $\sigma(t) = K \cdot x(t)$

$\sigma(t)$ représente la conductivité de la solution à un instant donné à laquelle a été retranchée la conductivité initiale de la solution. K est une constante qui va dépendre du mélange considéré et de la température. $x(t)$ représente l'avancement de la réaction à un instant donné. Les graphes des **documents 3** et **4** représentent $\sigma(t)$ en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales.

- 2.1.** En étudiant les expériences pertinentes et en justifiant brièvement, indiquer l'influence de la température sur la vitesse de réaction.
- 2.2.** En étudiant les expériences pertinentes, indiquer l'influence de la proportion eau/acétone sur la vitesse de la réaction chimique. Justifier la réponse.
- 2.3.** Définir le temps de demi-réaction.
- 2.4.** Donner la valeur du temps de demi-réaction dans le cas de l'expérience A_3 .

DOCUMENT 3 : ÉVOLUTION DE LA CONDUCTIVITÉ POUR LES EXPÉRIENCES A₁ À A₃



DOCUMENT 4 : ÉVOLUTION DE LA CONDUCTIVITÉ POUR L'EXPÉRIENCE B

