Quelques alcools de l'industrie chimique

Bac S 2014 Liban (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 À l'aide des électronégativités de H, C et O, justifier le caractère polaire de la molécule de méthanol.

Données utiles $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}2$; $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}5$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}4$

Le méthanol a pour formule $\mathrm{CH_3{-}OH}$.

L'oxygène est nettement plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}5$) et que l'hydrogène ($3{,}4 > 2{,}2$) : les liaisons $\mathrm{C{-}O}$ et $\mathrm{O{-}H}$ sont polarisées. L'atome O porte une charge partielle négative δ^-, les atomes C et H qui lui sont liés une charge partielle positive δ^+.

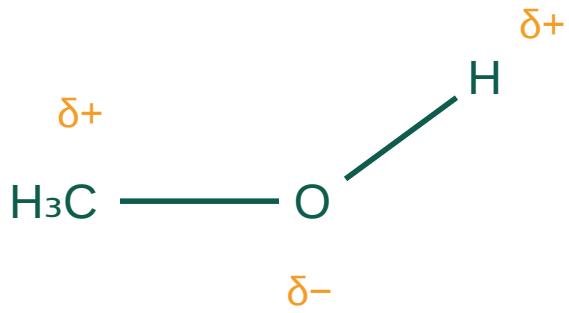
Les liaisons $\mathrm{C{-}H}$ sont très peu polarisées ($2{,}5 - 2{,}2 = 0{,}3$).

La molécule est coudée autour de l'atome d'oxygène : le barycentre des charges partielles positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

La molécule de méthanol est polaire.

PIÈGE
S'arrêter à « les liaisons sont polarisées ». Il faut aussi un argument de géométrie : $\mathrm{CO_2}$ a deux liaisons polarisées et n'est pourtant pas polaire.

MÉTHODE
1) Comparer les électronégativités pour repérer les liaisons polarisées. 2) Placer les charges partielles. 3) Regarder la géométrie : les centres des charges $+$ et $-$ sont-ils confondus ?



1.1 · Charges partielles dans la molécule de méthanol

1.2 Associer chacune des équations (a) et (b) à un des usages du méthanol cités en exemple.

(a) : le méthanol et l'eau donnent $\mathrm{CO_2}$, des ions $\mathrm{H^+}$ et des électrons. C'est ce qui se passe à l'anode de la pile du document 2 : usage dans les **piles à combustible** DMFC.

(b) : le produit $\mathrm{CH_3CO_2H}$ est l'acide éthanoïque, appelé couramment acide acétique : **production de l'acide acétique**.

(a) : pile à combustible au méthanol ; (b) : production de l'acide acétique.

COMPRENDRE
Sur le document 2, $\mathrm{CH_3OH}$ et $\mathrm{H_2O}$ entrent côté anode, $\mathrm{CO_2}$ en sort et les ions $\mathrm{H^+}$ traversent la pile : ce sont exactement les espèces de la demi-équation (a).

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

Dans (a), écrite $\mathrm{CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^-}$, les électrons sont du côté opposé au méthanol : le méthanol cède des électrons.

Une espèce capable de céder des électrons est un réducteur ; elle subit une oxydation.

Le méthanol est le réducteur du couple $\mathrm{CO_2}$ / $\mathrm{CH_3OH}$.

PIÈGE
Confondre l'espèce et la transformation : le réducteur est oxydé. Écrire « le méthanol est oxydé, donc c'est un oxydant » est faux.

1.4 L'alcène qui réagit avec le méthanol dans la synthèse du MTBE présente-t-il une isomérie Z/E ? Justifier.

L'alcène est le 2-méthylpropène : $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

L'isomérie Z/E existe si chacun des deux atomes de carbone de la double liaison porte deux groupes différents.

Ici, un carbone porte deux groupes CH_3 identiques et l'autre deux atomes H identiques.

Cet alcène ne présente pas d'isomérie Z/E.

MÉTHODE
Regarder séparément chaque carbone de la liaison $C{=}C$. Dès que l'un des deux porte deux groupes identiques, il n'y a pas d'isomérie Z/E.

1.5 Quel(s) intérêt(s) la voie de production du méthanol du document 1 présente-t-elle du point de vue du respect de l'environnement ?

La réaction $CO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O$ consomme du dioxyde de carbone, gaz à effet de serre : ce gaz devient une matière première au lieu d'être rejeté dans l'atmosphère.

Le seul autre produit formé est l'eau, qui n'est pas polluante.

Cette voie valorise le CO_2 (gaz à effet de serre) et ne rejette que de l'eau.

COMPRENDRE
Le bilan réel dépend de l'origine du dihydrogène : sa production doit elle-même émettre peu de CO_2. La « chimie verte » ne figure plus au programme actuel de spécialité.

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

Hydrater l'éthène, c'est le faire réagir avec l'eau :

$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$

PIÈGE
Faire figurer H^+ parmi les réactifs. Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation de la réaction ; on peut seulement l'indiquer au-dessus de la flèche.

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

Deux réactifs donnent un seul produit : tous les atomes de l'eau (H d'un côté, OH de l'autre) se fixent sur les deux carbones de la double liaison, qui devient une liaison simple.

C'est une réaction d'addition.

MÉTHODE
Addition : une liaison double devient simple, un seul produit. Élimination : l'inverse, une petite molécule est libérée. Substitution : un atome ou groupe en remplace un autre.

2.3 Pour la première étape du mécanisme (éthène et ion H^+), identifier les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons, puis représenter le mouvement du doublet par une flèche courbe.

Site donneur : la double liaison $C{=}C$ de l'éthène, riche en électrons.

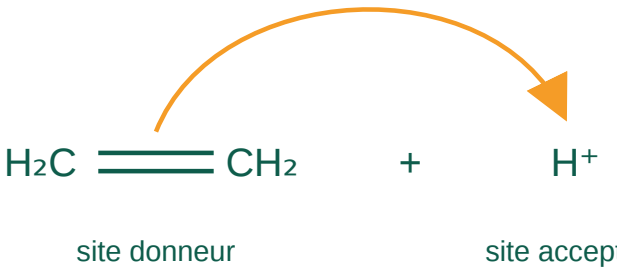
Site accepteur : l'ion H^+, qui porte une charge positive et n'a aucun électron.

La flèche courbe part de la double liaison (site donneur) et pointe vers l'ion H^+ (site accepteur) : voir le schéma.

Donneur : double liaison $C{=}C$; accepteur : H^+ ; flèche de $C{=}C$ vers H^+.

PIÈGE
Tracer la flèche dans le mauvais sens. Elle représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part toujours du doublet (liaison ou doublet non liant), jamais de la charge positive.

COMPRENDRE
Cette étape forme une liaison $C{-}H$ et laisse une charge positive sur l'autre carbone : $CH_3{-}CH_2^+$. Ce carbone devient à son tour accepteur pour l'eau.



2.3 · Première étape : la flèche courbe part de la double liaison et pointe vers H^+

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

L'ion H^+ est le catalyseur de la réaction (catalyse acide). Un catalyseur accélère la transformation sans figurer dans son équation : s'il est consommé lors d'une étape, il est reformé lors d'une étape suivante.

H^+ est un catalyseur : consommé à la première étape, il est forcément restitué ensuite.

COMPRENDRE
Le catalyseur participe bien au mécanisme. C'est le bilan de toutes les étapes qui ne le fait pas apparaître, puisque sa quantité finale est égale à sa quantité initiale.

3.1 Déterminer la formule semi-développée de l'alcène obtenu majoritairement après la déshydratation du butan-2-ol.

Butan-2-ol : $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$. Le carbone qui porte le groupe hydroxyle est le carbone n° 2.

Ses deux voisins sont le carbone n° 1 (CH_3, trois H) et le carbone n° 3 (CH_2, deux H). Le moins hydrogéné est le n° 3.

La règle de Zaïtsev place donc la liaison double entre les carbones n° 2 et n° 3 :

$CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-ène)

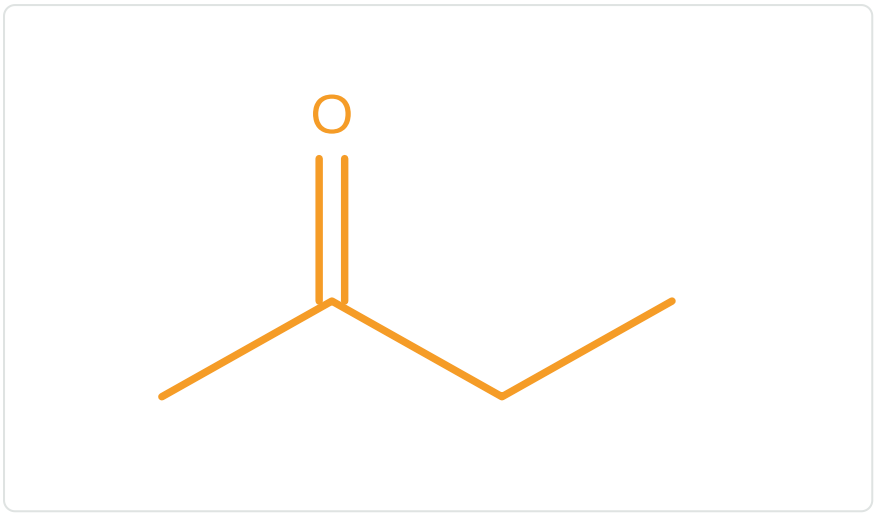
COMPRENDRE
L'autre alcène possible, le but-1-ène $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, se forme aussi, mais en plus faible quantité. La déshydratation est une élimination : $C_4H_{10}O \longrightarrow C_4H_8 + H_2O$.

3.2.1 Donner la formule topologique de la butanone.

Butanone : chaîne de quatre atomes de carbone, groupe carbonyle $C=O$ sur le carbone n° 2, soit $CH_3-CO-CH_2-CH_3$.

Formule topologique : ligne brisée de quatre sommets, double liaison vers O sur le deuxième (voir le schéma).

PIÈGE
En formule topologique, on n'écrit ni les C ni les H liés aux C : chaque extrémité et chaque sommet de la ligne brisée est un carbone. Seul l'atome O est écrit.



3.2.1 · Formule topologique de la butanone

3.2.2 À l'aide du spectre de RMN du document 3, dire si le produit formé est bien celui attendu. Justifier.

Données utiles document 3 : trois signaux, un singulet, un triplet et un quadruplet

La butanone $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ possède trois groupes de protons équivalents : on attend trois signaux, ce que montre le spectre.

Multiplicité (un groupe de protons ayant n voisins donne $n+1$ pics) :

- CH_3 lié au carbone du groupe carbonyle : ce carbone ne porte aucun H, $n=0$: singulet ;
- CH_2 : voisin du CH_3 de bout de chaîne, $n=3$: quadruplet ;
- CH_3 de bout de chaîne : voisin du CH_2, $n=2$: triplet.

Le spectre présente exactement un singulet, un quadruplet et un triplet.

Le spectre est compatible avec la butanone : le produit formé est bien celui attendu.

PIÈGE
Compter les H portés par le carbone lui-même. La multiplicité dépend des H portés par les carbones voisins : le CH_2 donne un quadruplet à cause des trois H du CH_3 voisin.

COMPRENDRE
Le butan-2-ol restant donnerait cinq signaux, dont un doublet (le CH_3 voisin du CH). Leur absence confirme la réponse. La RMN ne figure plus au programme actuel de spécialité.