La synthèse du méthacrylate de méthyle

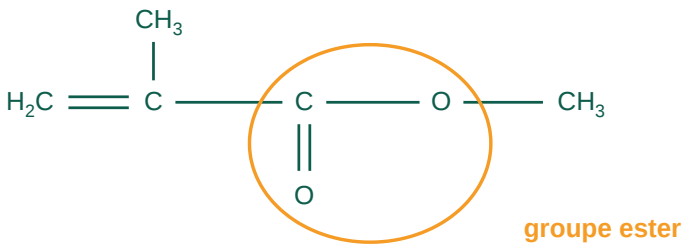
Bac S 2014 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Écrire la formule semi-développée du MAM en entourant son groupe caractéristique et nommer la famille chimique associée.

Dans la formule topologique, chaque sommet ou extrémité de trait est un atome de carbone, complété par des atomes d'hydrogène jusqu'à quatre liaisons. On obtient $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}O{-}CH_3$, formule développée sur la figure ci-dessous.

Le groupe caractéristique entouré est le groupe ester $-CO-O^-$.

Le MAM appartient à la famille des **esters**.



1.1 · Formule semi-développée du MAM, groupe caractéristique entouré

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$: ce serait un groupe carbonyle. Le groupe ester réunit le carbone, l'oxygène doublement lié et l'oxygène simplement lié.

MÉTHODE
Contrôle rapide : la formule brute obtenue, $C_5H_8O_2$, doit redonner la masse molaire du tableau, soit $5 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 100{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.2 Cette molécule possède-t-elle des stéréoisomères ? Justifier.

Deux stéréoisomères ont la même formule semi-développée mais diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace.

- Aucun atome de carbone du MAM n'est lié à quatre groupes différents : il n'y a pas de carbone asymétrique, donc pas d'énantiomères.
- Un des carbones de la double liaison $C{=}C$ porte deux atomes d'hydrogène identiques : il n'existe pas d'isomérie Z/E.

Le MAM ne possède **aucun stéréoisomère de configuration**. Seules existent des conformations différentes, obtenues par rotation autour des liaisons simples.

COMPRENDRE
Une isomérie Z/E exige que chacun des deux carbones de la double liaison porte deux groupes différents. Ici $=CH_2$ suffit à l'exclure.

COMPRENDRE
Le carbone asymétrique et l'énantiomérie relèvent de l'ancien programme de Terminale S : ils ne figurent plus dans le programme actuel de spécialité.

2.1 Associer aux réactions A, C et D une catégorie de réaction parmi : élimination, addition, substitution. Justifier.

- **A : addition.** Deux réactifs donnent un seul produit ; les atomes de HCN se fixent sur la propanone, dont la double liaison $C{=}O$ devient une liaison simple.
- **C : substitution.** Deux réactifs donnent deux produits ; dans la molécule, le groupe $-NH_2$ est remplacé par le groupe $-OCH_3$.
- **D : élimination.** Un seul réactif donne deux produits ; le départ de OH et d'un H voisin (une molécule d'eau) crée la double liaison $C{=}C$.

A : addition ; C : substitution ; D : élimination.

MÉTHODE
Compter les espèces : 2 réactifs → 1 produit, addition ; 1 réactif → 2 produits, élimination ; 2 réactifs → 2 produits avec échange de groupes, substitution. Vérifier ensuite l'apparition ou la disparition d'une liaison multiple.

2.2 Recopier l'équation de la première étape du mécanisme de la réaction A, ajouter les doublets libres manquants, représenter les flèches courbes et justifier précisément leur orientation.

Données utiles électronégativités : C : 2,5 ; O : 3,5

Doublets non liants (figure) : un sur C et un sur N dans l'ion cyanure, deux sur O dans la propanone ; dans le produit, un sur N et trois sur l'atome O chargé négativement. Chaque atome C, N, O est ainsi entouré de quatre doublets (règle de l'octet).

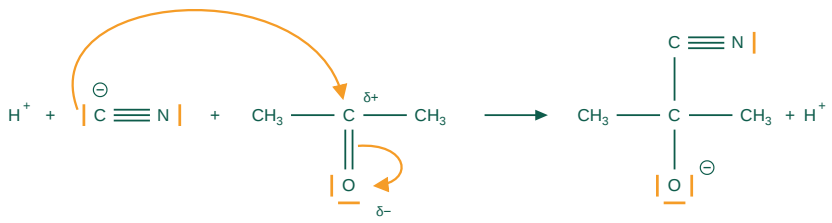
Une flèche courbe part d'un doublet d'un site donneur et pointe vers un site accepteur.

- L'oxygène $(3{,}5)$ est plus électronégatif que le carbone $(2{,}5)$: la liaison $\mathrm{C{=}O}$ est polarisée, le carbone central de la propanone porte une charge partielle $\delta+$. C'est un site accepteur de doublet.
- Le carbone de l'ion cyanure porte un doublet non liant et une charge négative : c'est un site donneur.

Première flèche : du doublet non liant du carbone de $\mathrm{CN^-}$ vers le carbone $\delta+$ (formation de la liaison $\mathrm{C{-}C}$). Seconde flèche : d'un doublet de la liaison $\mathrm{C{=}O}$ vers l'atome O, qui devient $\mathrm{O^-}$.

PIÈGE
Faire partir une flèche d'une charge, d'un atome ou de $\mathrm{H^+}$. Une flèche part toujours d'un doublet (liant ou non liant). L'ion $\mathrm{H^+}$, inchangé, ne reçoit aucune flèche à cette étape.

COMPRENDRE
La seconde flèche est indispensable : sans elle, le carbone central aurait cinq liaisons. Le doublet rabattu se retrouve sur O, d'où ses trois doublets non liants et sa charge négative.



2.2 · Première étape du mécanisme de la réaction A : doublets non liants et flèches courbes (en orange)

2.3.1 La spectroscopie IR permet-elle de différencier la propanone, le méthanoate de méthyle et le MAM ? Justifier.

Données utiles table IR du sujet (nombres d'onde en $\mathrm{cm^{-1}}$)

Bandes attendues d'après les liaisons présentes :

- propanone $\mathrm{CH_3{-}CO{-}CH_3}$: $\mathrm{C{=}O}$ cétone (1650 - 1730), $\mathrm{C_{tet}{-}H}$ (2800 - 3000) ; pas de bande $\mathrm{C_{tet}{-}O}$;
- méthanoate de méthyle $\mathrm{HCOOCH_3}$: $\mathrm{C{=}O}$ ester (1700 - 1740), $\mathrm{C_{tet}{-}O}$ (1050 - 1450), $\mathrm{C_{tet}{-}H}$;
- MAM : les mêmes bandes d'ester, et en plus $\mathrm{C{=}C}$ (1625 - 1685) et $\mathrm{C_{tri}{-}H}$ (3000 - 3100).

Oui : seul le MAM présente la bande $\mathrm{C{=}C}$, et seule la propanone ne présente pas de bande $\mathrm{C_{tet}{-}O}$.

COMPRENDRE
Les intervalles des $\mathrm{C{=}O}$ cétone et ester se recouvrent entre 1700 et $1730\ \mathrm{cm^{-1}}$: cette bande seule ne suffit pas. La distinction repose sur les autres bandes, dont $\mathrm{C_{tet}{-}O}$, parfois difficile à repérer en dessous de $1500\ \mathrm{cm^{-1}}$.

2.3.2 La spectroscopie RMN permet-elle de différencier ces trois espèces ? Justifier avec l'allure des spectres obtenus.

Données utiles table RMN du sujet : CH_3-C : 0,9 ppm ; $CH_3-O-CO-R$: 3,7 ppm

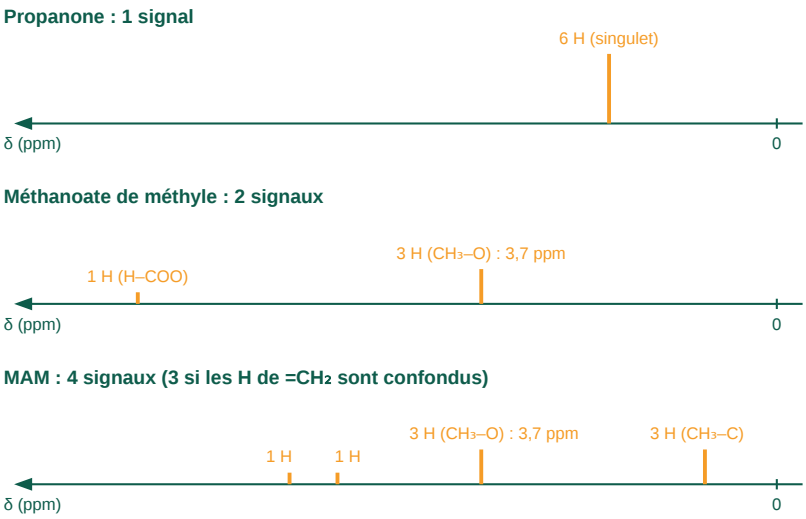
On compte les groupes de protons équivalents ; aucun proton n'a de voisin porté par un carbone adjacent, donc tous les signaux sont des singulets.

- Propanone : les 6 protons sont équivalents, **1 signal** (singulet, 6 H).
- Méthanoate de méthyle : **2 signaux**, un singulet pour $H-COO$ (1 H) et un singulet pour CH_3-O (3 H) vers 3,7 ppm.
- MAM : CH_3-O (singulet, 3 H, 3,7 ppm), CH_3-C (singulet, 3 H) et les 2 protons de $=CH_2$. Ces deux protons ne sont pas équivalents (pas de rotation autour de $C=C$, l'autre carbone portant deux groupes différents) : **4 signaux**, ou 3 si on les confond.

Oui : le nombre de signaux (1, 2, puis 3 ou 4) et la courbe d'intégration distinguent les trois espèces.

PIÈGE
Annoncer des multiplets par réflexe. La règle des $(n+1)$-uplets compte les protons portés par les carbones voisins : ici il n'y en a aucun, d'où uniquement des singulets.

COMPRENDRE
La RMN ne figure plus dans le programme actuel de spécialité. À retenir ici : un signal par groupe de protons équivalents, et une aire proportionnelle au nombre de protons du groupe.



2.3.2 · Allure des trois spectres de RMN (singulets ; hauteur proportionnelle au nombre de protons)

2.3.3 En quoi l'une, l'autre ou les deux spectroscopies apportent-elles des informations permettant de valider le procédé ?

Valider le procédé, c'est vérifier que le produit isolé est bien le MAM et qu'il ne contient plus les espèces de départ.

- **IR** : elle renseigne sur les liaisons. L'apparition des bandes $C=C$ (1625 - 1685 cm^{-1}) et $C_{tri}-H$, absentes des réactifs et des intermédiaires, montre que la déshydratation D a eu lieu ; les bandes $C=O$ ester et $C_{tet}-O$ confirment le groupe ester.
- **RMN** : elle renseigne sur l'enchaînement des atomes. Le spectre doit montrer les signaux du MAM avec des intégrations dans les rapports 3 / 3 / 2 (deux groupes CH_3 et $=CH_2$). L'absence du singulet unique de la propanone et du signal $H-COO$ du méthanoate de méthyle indique qu'il ne reste pas de réactif.

Les deux spectroscopies sont **complémentaires** : l'IR identifie les groupes caractéristiques formés, la RMN confirme la structure du MAM et l'absence des réactifs.

COMPRENDRE
Juste avant l'étape D, l'espèce possède deux groupes CH_3-C équivalents (6 H) pour un CH_3-O (3 H). Dans le MAM, ce rapport d'intégration passe de 6 / 3 à 3 / 3 : la RMN suit donc aussi la dernière étape.

2.4 Déterminer, en supposant les réactions totales, la masse de chaque réactif nécessaire à la production d'une tonne de MAM.

Données utiles $M(\text{MAM}) = 100{,}0$; $M(\text{propanone}) = 58{,}0$; $M(\text{HCN}) = 27{,}0$; $M(\text{HCOOCH}_3) = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $m(\text{MAM}) = 1\ \text{t} = 1{,}00\times10^6\ \text{g}$

Quantité de MAM à produire :

$$n(\text{MAM}) = \frac{m(\text{MAM})}{M(\text{MAM})} = \frac{1{,}00\times10^6}{100{,}0} = 1{,}00\times10^4\ \text{mol}$$

D'après l'équation bilan du document 1, tous les nombres stœchiométriques valent 1 et la transformation est totale : chaque réactif est consommé en quantité $n = n(\text{MAM})$, d'où $m = n(\text{MAM})\times M$.

- Propanone : $m = 1{,}00\times10^4\times58{,}0 = 5{,}80\times10^5$ g
- Cyanure d'hydrogène : $m = 1{,}00\times10^4\times27{,}0 = 2{,}70\times10^5$ g
- Méthanoate de méthyle : $m = 1{,}00\times10^4\times60{,}0 = 6{,}00\times10^5$ g

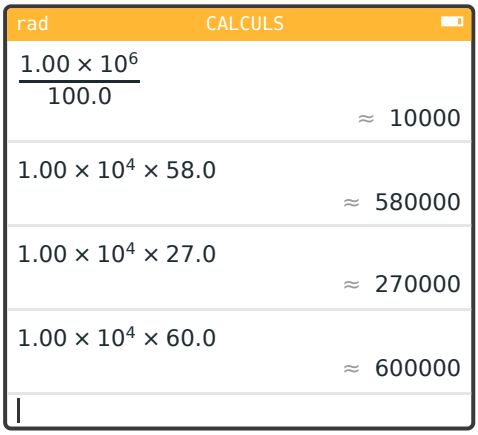
Il faut 580 kg de propanone, 270 kg de cyanure d'hydrogène et 600 kg de méthanoate de méthyle.

COMPRENDRE
Résultats à trois chiffres significatifs, comme les masses molaires ; « une tonne » est prise comme valeur exacte. Convertir la tonne en grammes avant de diviser par une masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

COMPRENDRE
La réaction E régénère HCN à partir du méthanamide : en régime continu, les 270 kg sont en grande partie recyclés et non achetés à chaque tonne produite.

MÉTHODE
Contrôle par conservation de la masse : il se forme aussi $1{,}00\times10^4\times45{,}0\ \text{g} = 450$ kg de méthanamide. Réactifs : $580+270+600 = 1450$ kg ; produits : $1000+450 = 1450$ kg.

À LA CALCULATRICE



3.1 Déterminer la valeur de l'économie d'atomes pour le procédé isobutène. Commenter le résultat obtenu.

Données utiles $EA(\text{ACH}) = 0{,}465$; $EA(\text{MGC}) = 0{,}690$; $M(\text{isobutène}) = 56{,}0$; $M(\text{O}_2) = 32{,}0$; $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32{,}0$; $M(\text{MAM}) = 100{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Équation bilan (document 5) : 1 isobutène $+\ \frac{3}{2}\,\text{O}_2 + 1\ \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 1$ MAM $+\ 2\,\text{H}_2\text{O}$. Avec la définition du document 3 :

$$EA = \frac{1\times M(\text{MAM})}{1\times M(\text{isobutène}) + \frac{3}{2}\times M(\text{O}_2) + 1\times M(\text{CH}_3\text{OH})}$$

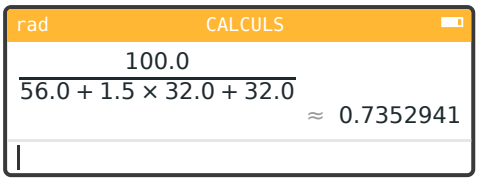
$$EA = \frac{100{,}0}{56{,}0 + 1{,}5\times32{,}0 + 32{,}0} = \frac{100{,}0}{136{,}0} = 0{,}735$$

$EA(\text{isobutène}) = 0{,}735$: c'est la valeur la plus proche de 1 ($0{,}735 > 0{,}690 > 0{,}465$). Ce procédé est le plus efficace en économie d'atomes, donc celui qui génère le moins de déchets.

PIÈGE
Oublier le nombre stœchiométrique $\frac{3}{2}$ devant $M(\text{O}_2)$: on trouverait $0{,}833$. Le dénominateur ne contient que les réactifs, jamais l'eau produite.

COMPRENDRE
La chimie verte et l'économie d'atomes ne sont plus au programme actuel de spécialité. Le calcul reste un simple rapport de masses molaires pondérées, et EA n'a pas d'unité.

À LA CALCULATRICE



3.2 Comparer, en une vingtaine de lignes au maximum, les trois procédés (ACH, MGC et voie isobutène) et conclure si l'un d'eux peut être privilégié du point de vue des principes de la chimie verte.

Déchets et économie d'atomes. Le procédé ACH a la plus faible économie d'atomes ($0{,}465$) : chaque tonne de MAM s'accompagne de $2200\ \text{kg}$ d'hydrogénosulfate d'ammonium, difficile à valoriser. Le procédé MGC fait mieux ($0{,}690$) et son sous-produit, le méthanamide, est retransformé en cyanure d'hydrogène réutilisé à l'étape A. La voie isobutène est la meilleure ($0{,}735$) et ne rejette que de l'eau.

Toxicité. ACH et MGC emploient le cyanure d'hydrogène, toxique au point que son transport est interdit ; MGC le régénère sur place, ce qui limite les quantités à produire. ACH consomme en plus de l'acide sulfurique. La voie isobutène n'utilise ni l'un ni l'autre.

Énergie. Aucun procédé ne fonctionne dans les conditions ambiantes : $500\ ^\circ\text{C}$ pour les déshydratations du procédé MGC, de 280 à $365\ ^\circ\text{C}$ pour la voie isobutène ; le document 4 ne précise rien pour ACH.

Regard critique. L'économie d'atomes ignore le rendement. ACH atteint 85 à 95 %, alors que les deux étapes de la voie isobutène donnent ensemble entre $0{,}88 \times 0{,}76 = 0{,}67$ et $0{,}92 \times 0{,}80 = 0{,}74$, soit 67 à 74 % : une partie des réactifs est perdue. Les documents ne disent rien non plus des solvants, des catalyseurs ni de la toxicité du méthanol.

La **voie isobutène** est à privilégier : meilleure économie d'atomes, eau pour seul sous-produit, pas de cyanure d'hydrogène. Elle ne respecte toutefois pas tous les principes (températures élevées, rendement global modeste).

PIÈGE
Conclure sur la seule économie d'atomes. Le sujet évalue l'esprit critique : il faut confronter ce critère au rendement, à la toxicité et aux besoins énergétiques, et signaler les informations manquantes.

MÉTHODE
Synthèse de documents : un paragraphe par critère du document 2 (déchets, toxicité, énergie), chaque affirmation appuyée sur une valeur chiffrée d'un document, puis une conclusion nuancée qui tranche.

À LA CALCULATRICE

