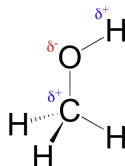


EXERCICE I : QUELQUES ALCOOLS DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE (10 points)

1. Le méthanol

- 1.1.** L'hydrogène et le carbone ayant des électronégativités voisines, les liaisons C – H ne sont pas polarisées. Seules les liaisons C – O et O – H sont polarisées comme indiqué sur la figure ci-dessous, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone et que l'hydrogène. Or les atomes C – O – H ne sont pas alignés en raison des doublets non liants portés par l'oxygène qui induisent une géométrie coudée. Ainsi, les polarisations des liaisons C – O et O – H ne se compensent pas et la molécule de méthanol est donc polaire.



- 1.2.** La demi-équation (a) correspond à l'utilisation du méthanol dans les piles à combustible de type DMFC alors que l'équation (b) correspond à la production d'acide acétique à partir de méthanol.
- 1.3.** Dans la demi-équation électronique (a) le méthanol cède des électrons : il joue donc le rôle de réducteur.
- 1.4.** L'alcène réagissant avec le méthanol ne présente pas d'isomérie Z/E car chaque carbone de la double liaison est lié à deux atomes ou groupes d'atomes identiques (H ou CH₃).
- 1.5.** Du point de vue de l'environnement, la voie de synthèse du méthanol étudiée consomme du dioxyde de carbone, gaz à effet de serre. Il s'agit donc d'une façon de recycler le dioxyde de carbone produit par d'autres industries. En outre, le seul autre produit de la réaction est de l'eau, ce qui ne pose bien entendu aucun problème environnemental car elle est facile à condenser si elle devait être produite à l'état de vapeur.

2. L'éthanol

- 2.1.** Synthèse de l'éthanol par hydratation de l'éthène : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- 2.2.** Cette réaction est une addition car on assiste à la rupture d'une double liaison (insaturation) et à la fixation de deux atomes ou groupes d'atomes (H et OH) sur les atomes initialement doublement liés.

- 2.3.** Le site donneur est la double liaison C = C et le site accepteur est l'ion H⁺ :
-

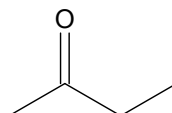
- 2.4.** L'ion H⁺ sera nécessairement régénéré car il s'agit du catalyseur de la transformation qui est présent en fin de réaction dans le même état qu'au début.

3. Le butan-2-ol

- 3.1.** L'alcène obtenu majoritairement obéit à la règle de Zaïtsev : la double liaison se forme entre le carbone fonctionnel de l'alcool et le carbone voisin le moins hydrogéné, à savoir celui du groupe CH₂. On en déduit sa formule semi-développée : CH₃ – CH = CH – CH₃.

- 3.2.** Oxydation du butan-2-ol

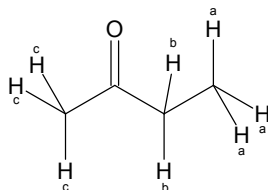
- 3.2.1.** Formule topologique de la butanone :



3.2.2. En se référant à la figure ci-dessous, les protons du groupe (c) n'ayant pas de voisins et étant équivalents, ils vont produire un signal sous forme de singulet. Les protons du groupe (b) ont quant à eux trois voisins et vont donc être à l'origine d'un signal sous forme de quadruplet. Enfin, les protons du groupe (a) possèdent deux voisins non équivalents et seront donc à l'origine d'un triplet.

Les déplacements chimiques des signaux produits par les protons en α du carbonyle seront plus élevés que ceux du groupe (a) en raison de l'électronégativité de l'atome d'oxygène.

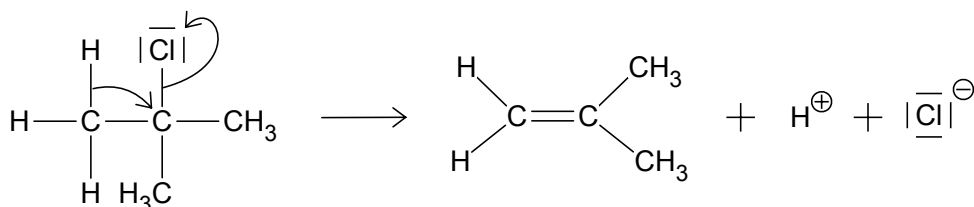
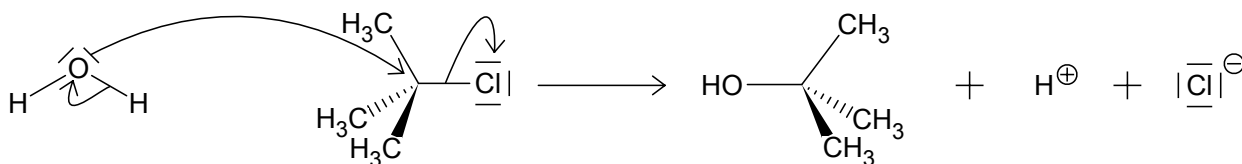
Ces prévisions sont parfaitement en accord avec le spectre RMN du proton du **document 3**, donc le produit obtenu est bien la butanone.



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

1. Étude de la transformation chimique

- 1.1. Le chlore étant plus électronégatif que le carbone et l'oxygène plus électronégatif que l'hydrogène, on en déduit les polarisations suivantes des liaisons : $\delta^+C - Cl^{\delta-}$ et $\delta^-O - H^{\delta+}$
- 1.2. Le carbone central (δ^+) du 2-chloro-2-méthylpropane est donc un site accepteur d'électrons tandis que l'oxygène (δ^-) porteur de deux doublets non liants est un site donneur d'électrons.
- 1.3. La molécule de gauche (2-méthylpropan-2-ol) est obtenue par substitution de l'atome de chlore par un groupe hydroxyle. La molécule de droite (2-méthylpropène) est obtenue par élimination de H et Cl comme en témoigne la formation de la double liaison C = C.
- 1.4. Mécanismes réactionnels :



- 1.5. Sur le spectre IR, on relève une bande large d'absorption forte vers 3400 cm^{-1} et une bande fine d'absorption forte vers 3000 cm^{-1} témoignant respectivement de la présence des groupes O – H avec liaison hydrogène et C – H pour des carbones tétraonaux. Les autres groupes du tableau ne sont pas présents.

- 1.6. Le spectre RMN ne présente que deux singulets. Or dans la molécule de droite (2-méthylpropène), on dénombre deux groupes de protons équivalents sans voisins (ceux du CH_2 et ceux des deux CH_3). Il en est de même dans la molécule de gauche (2-méthylpropan-2-ol) où les 9 protons des groupes CH_3 sont équivalents et sans voisins, ainsi que le proton de la fonction alcool. Dans les deux cas, on s'attend donc à observer deux singulets.

En revanche, les rapports d'intégration sont 1 : 9 dans la molécule de gauche et 1 : 3 dans la molécule de droite. La courbe d'intégration permet donc de dire que le spectre RMN est celui de la molécule de gauche, à savoir du 2-méthylpropan-2-ol.

En outre, les déplacements chimiques des deux singulets confirment cette affirmation : 1,2 ppm pour le pic intégrant pour 9 protons, ce qui correspond bien aux protons $\text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}$ et environ 3,0 ppm pour le pic intégrant pour 1 proton, ce qui correspond à l'intervalle donné dans le tableau pour le proton $\text{C} - \text{O} - \text{H}$. Enfin, s'il s'agissait de la molécule de droite, on devrait observer un signal entre 4,5 et 6 ppm, ce qui n'est pas le cas.

- 1.7. Comme le produit identifié est le 2-méthylpropan-2-ol, la réaction étudiée est une réaction de substitution.
- 1.8. Au cours de la substitution, l'atome de chlore est le groupe sortant et va sortir sous la forme d'ion Cl^- . La réaction va en plus produire des ions H^+ . Ainsi, la conductivité du mélange réactionnel va augmenter significativement au cours de la transformation et un suivi conductimétrique sera possible.

2. Étude de la cinétique de la réaction

- 2.1. Pour les trois expériences A_1 , A_2 et A_3 , le seul paramètre qui diffère est la température qui augmente. Or, d'après le **document 3**, $\sigma_{A_1} < \sigma_{A_2} < \sigma_{A_3}$ quelle que soit la date considérée. Comme la conductivité augmente plus vite lorsque la température augmente, on en déduit que plus la température est élevée, plus la vitesse de réaction est grande (plus la réaction est rapide).
- 2.2. Le seul paramètre qui diffère entre les expériences A_3 et B est la proportion eau/acétone qui est plus élevée dans l'expérience A_3 . Or, d'après les **documents 2** et **3**, la conductivité au bout de 600 s est de $8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'expérience A_3 alors qu'elle n'est que de $5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'expérience B. On en déduit que la réaction est plus rapide lorsque la proportion eau/acétone est plus élevée.
- 2.3. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.
- 2.4. D'après ce qui précède, l'avancement est lié à la conductivité de la solution. Il faut donc chercher la durée au bout de laquelle la conductivité aura atteint, dans l'expérience A_3 la moitié de sa valeur finale, à savoir la moitié de $9,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ environ. On détermine donc graphiquement l'antécédent de $4,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ et on trouve $t_{1/2} = 220 \text{ s} = 3 \text{ min } 40 \text{ s}$.