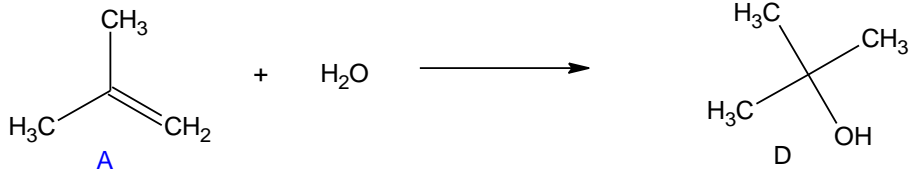


# BCPST 1 : Concours Blanc (11/05/2026) - Chimie CORRECTION

(D'après Concours Agro-Véto 2022)

## Partie I - Hydratation de l'isobutène A

1. Equation de la réaction d'hydratation de l'isobutène :



2

Conditions opératoires :

# réactif : eau

# catalyseur : acide dilué ( $H_2SO_4$ )

# température : à froid

1

1

2. La réaction est régiosélective car elle privilégie la formation d'un isomère de position plus qu'un autre (autrement dit, un des deux sites de fixation possibles pour le groupement OH est favorisé).

2

La régiosélectivité de l'hydratation suit la règle de Markovnikov : le produit obtenu est celui issu du carbocation le plus stable.

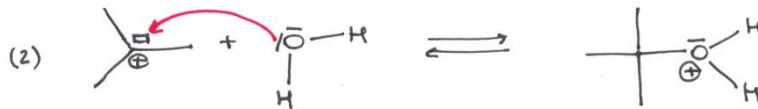
2

3. Le mécanisme réactionnel présente trois étapes :

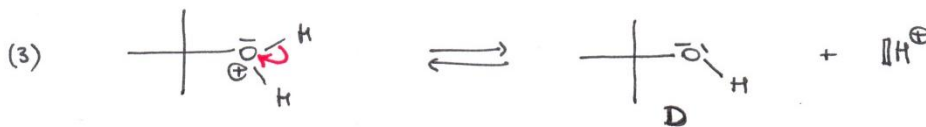


1

A l'issue de la première étape, IR1 est majoritaire, ce qui sera discuté à la question 5.. On poursuit le mécanisme sur cette espèce :



1



1

4. L'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme est celle où se forme le carbocation (notée (1) ci-dessus) car c'est la plus difficile.

1

D'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, cette étape impose donc la vitesse de la réaction qui s'écrit :  $v = v_1$

1

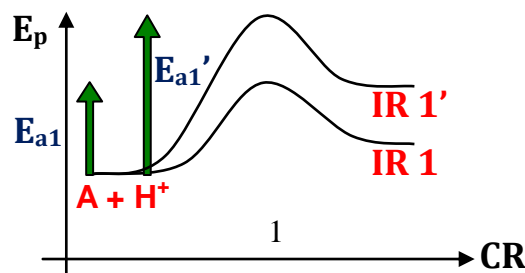
1

D'après la loi de Van't Hoff, on a donc :

$$v = k_1 \times [A] \times [H^+]$$

2

5. Allure du profil réactionnel associé à la première étape du mécanisme réactionnel :



3

Deux carbocations sont susceptibles de se former à l'étape (1) :

# L'IR 1 est un carbocation tertiaire dans lequel la lacune est stabilisée par trois effets inductifs donneurs des trois CH<sub>3</sub> ;

# L'IR 1' est un carbocation primaire dans lequel la lacune est stabilisée par un seul effet inductif donneur de la part du reste de la chaîne carbonée ;

**L'IR 1 est donc plus stable que l'IR 1'.**

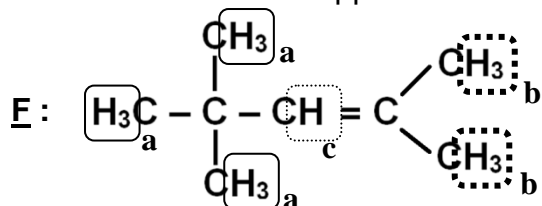
$E_{a1} < E_{a1'}$  donc d'après la loi d'Arrhenius,  $k_1 > k_1'$ . Comme la réaction est sous contrôle cinétique, le produit majoritaire est celui formé le plus rapidement, ce qui justifie que le produit D soit majoritaire.

## Partie II - Formation du 2,2,4-triméthylpentane C

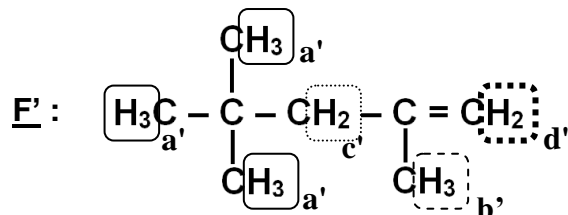
6. F est le 2,4,4-triméthylpent-2-ène et F' est le 2,4,4-triméthylpent-1-ène.

F et F' sont deux composés ayant la même formule brute mais pas la même formule semi-développée : ce sont donc des **isomères de constitution**. Plus précisément, ils ont la même chaîne carbonée mais la double liaison C=C est positionnée différemment : ce sont donc des **isomères de position**.

7. Les formules semi-développées de F' sont les suivantes :



(3 groupes de protons équivalents)



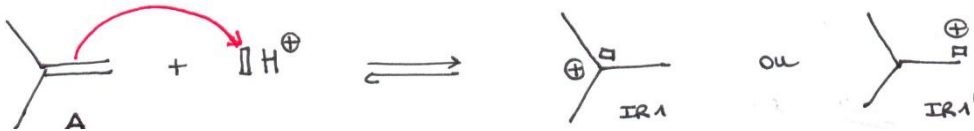
(4 groupes de protons équivalents)

Le spectre présente 4 signaux : il y a donc 4 groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée. Ce spectre est donc celui de la molécule F'.

L'attribution des signaux est résumée dans le tableau ci-dessous :

Déplacement chimique	Intégration	Multiplicité	Attribution/commentaire
0,92 ppm	9 H	Singulet	GPE <b>a'</b> car constitué de 9 protons
1,77 ppm	3 H	Singulet	GPE <b>b'</b> car constitué de 3 protons
1,93 ppm	2 H	Singulet	GPE <b>c'</b> car si le carbone est tétraédrique
4,7 ppm	2 H	Singulet	GPE <b>d'</b> car si le carbone est trigonal

8. # Etape 1 : Protonation de A

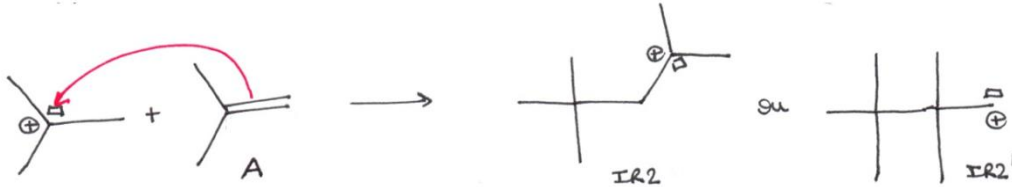


1

Deux carbocations sont susceptibles de se former : IR1 tertiaire et IR1' primaire. IR1 étant plus stable que IR1', il conduira au produit majoritaire d'après la règle de Markovnikov. On poursuit donc l'écriture du mécanisme à partir de IR1.

2

# Etape 2 : Addition Nucléophile de A sur IR1 :

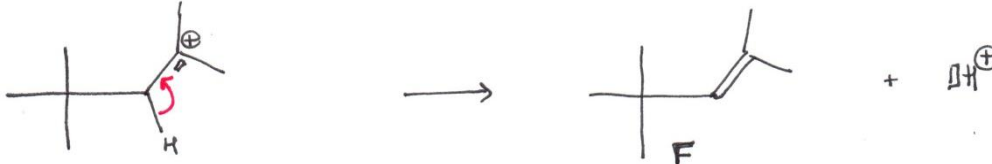


2

De même que précédemment, deux carbocations sont susceptibles de se former : IR2 tertiaire et IR2' primaire. IR2 étant plus stable que IR2', il conduira au produit majoritaire d'après la règle de Markovnikov. On poursuit donc l'écriture du mécanisme à partir de IR2.

1

# Etape 3 : Déprotonation conduisant à F

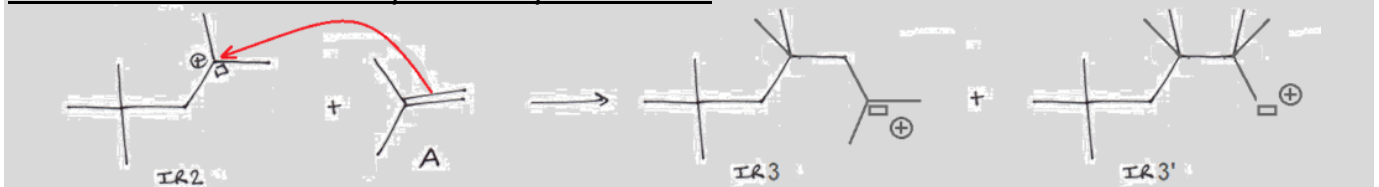


1

9. Avant l'élimination de l'Etape 3, une nouvelle molécule A, nucléophile, peut réagir avec l'intermédiaire carbocation formé (IR2), conduisant à l'allongement de la chaîne carbonée, réaction d'autant plus facilitée que la température est plus élevée ... On obtiendra alors une chaîne à 12 atomes de carbone, puis 16, si une molécule supplémentaire se fixe, etc...

2

Mécanisme illustrant les explications précédentes :



10. Au cours de la formation du carburant C, les substrats F et F' gagnent deux atomes d'hydrogène sans perdre d'atomes : cette transformation est donc une addition.

2

Le réactif permettant d'apporter deux atomes d'hydrogène est le dihydrogène H<sub>2</sub>.

1

Remarque : on peut aussi parler d'une réaction de **réduction** car au cours de cette réaction, le nombre de liaisons C-H augmente dans le composé organique.

11. F et F' conduiront au même alcane C car ils ont le même squelette carboné.

1

### Partie III – Etude d’une synthèse alternative du mélange de F et F’

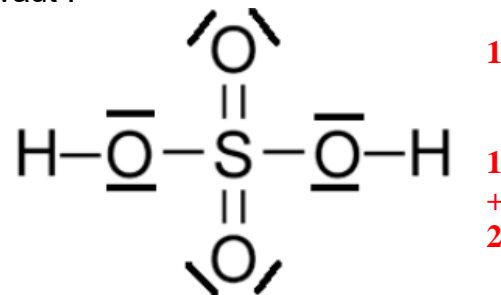
12. En appliquant les règles de remplissage, la configuration électronique de l’atome de soufre dans son état fondamental est donc :  **$[S] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$** . 1

Remarque : un atome isolé étant électriquement neutre, il possède autant de protons que d’électrons, ce qui justifie qu’un atome de soufre possède  $Z = 16$  électrons.

13. Le nombre de doublets d’électrons dans l’acide sulfurique vaut :

$$d = \frac{2 \times 1 + 6 + 4 \times 6}{2} \quad \text{soit } \mathbf{d = 16 \text{ doublets}}$$

Le soufre appartenant à la 3<sup>ème</sup> période du tableau périodique (son nombre quantique principal maximal vaut  $n = 3$ ), alors il peut être hypervalent et s’entourer de plus que 4 doublets d’électrons, ce qui permettra de limiter le nombre de charges formelles dans la structure proposée.



Dans l’acide sulfurique, l’atome de soufre est lié à 4 atomes d’oxygène et ne porte pas de doublets non liants ni d’électrons célibataires. Le soufre a donc un **environnement de type AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub> dit tétraédrique**. 2

14. L’extraction, les lavages et la collecte de la phase organique sont réalisés dans une **ampoule à décanter**. 1

15. L’hydrogénocarbonate de sodium permet de **détruire l’acide qui n’a pas réagi lors de la synthèse** (on dit alors qu’on neutralise le mélange réactionnel). L’acide sulfurique étant un acide fort, les ions  $H_3O^+$  (aq) qu’il a apportés seront en effet détruits par les ions hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  selon la réaction : 1



Le gaz libéré lors du lavage à l’hydrogénocarbonate de sodium est donc le **dioxyde de carbone**. 1

Remarque : Lors de cette réaction, les couples mis en jeu sont :

# le couple  $H_3O^+$  (aq) /  $H_2O$  (l) auquel appartiennent les ions  $H_3O^+$  (aq) ;  
# le couple  $H_2CO_3$  (aq) /  $HCO_3^-$  (aq) auquel appartiennent les ions  $HCO_3^-$  (aq), couple qui s’écrit aussi  $H_2O$  (l),  $CO_2$  (g) /  $HCO_3^-$  (aq).

16. Au cours du lavage, du gaz se forme dans l’ampoule à décanter qui est un système fermé : **la pression augmente** donc à l’intérieur de l’ampoule à décanter. 1

Afin d’éviter une explosion de celle-ci, **on ouvre régulièrement son robinet** pour que les gaz puissent s’en échapper. 1

17. Pour vérifier quels produits sont présents dans un mélange, on peut réaliser une **chromatographie sur couche mince** (CCM). Pour cela : 1

# A l’aide de capillaires, on dépose le mélange à analyser et différentes espèces témoins (ici le 2-méthylpropan-2-ol, F et F’) sur la ligne de dépôts ; 1

# On élue ensuite la plaque de CCM dans une cuve saturée en éluant ; 1

# A la fin de l’élution, on retire la plaque de la cuve puis on révèle éventuellement les taches. 1

## Partie IV - Etude de la synthèse de l'ETBE B

18. Tableau d'avancement relatif à l'équilibre (1) :

(en mol)	<b>A</b> (l)	<b>+</b>	<b>E</b> (l)	$\rightleftharpoons$	<b>B</b> (l)	
Etat initial ( $\xi = 0$ )	$n_0$		$\alpha \cdot n_0$		<b>0</b>	2
Instant quelconque ( $\xi$ )	$n_0 - \xi$		$\alpha \cdot n_0 - \xi$		$\xi$	

On note  $a(\mathbf{A})$ ,  $a(\mathbf{E})$  et  $a(\mathbf{B})$  les activités de A, E et B à un instant quelconque. Par définition :

$$Q = \frac{a(\mathbf{B})}{a(\mathbf{A}) \times a(\mathbf{E})} \quad 1$$

Or, dans ce mélange dit « idéal », les activités  $a(\mathbf{A})$ ,  $a(\mathbf{E})$  et  $a(\mathbf{B})$  sont égales aux fractions molaires  $x(\mathbf{A})$ ,  $x(\mathbf{E})$  et  $x(\mathbf{B})$ . On en déduit donc :  $Q = \frac{x(\mathbf{B})}{x(\mathbf{A}) \times x(\mathbf{E})}$ . 1

Or, par définition,  $x(\mathbf{M}) = \frac{n(\mathbf{M})}{n_{tot}}$  avec  $n(\mathbf{M})$  la quantité de matière de l'espèce M et  $n_{tot}$  la somme des quantités de matière de toutes les espèces présentes dans la même phase. Ici, la quantité de matière totale présente à un instant quelconque vaut :

$$n_{tot} = (n_0 - \xi) + (\alpha \cdot n_0 - \xi) + \xi \quad \text{soit} \quad n_{tot} = n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi \quad 1$$

On en déduit donc :  $Q = \frac{\frac{\xi}{n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi}}{\frac{n_0 - \xi}{n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi} \times \frac{\alpha \cdot n_0 - \xi}{n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi}}$  soit  $Q = \frac{\xi \times [n_0 \cdot (1 + \alpha) - \xi]}{(n_0 - \xi) \times (\alpha \cdot n_0 - \xi)}$  2

19. D'après l'énoncé :  $\theta = \frac{n(\mathbf{A}) \text{ qui a réagi}}{n(\mathbf{A}) \text{ initiale}}$ , soit  $\theta = \frac{\xi}{n_0}$  et donc  $\xi = \theta \times n_0$  (1) 1

En remplaçant (1) dans l'expression de Q, on a donc :

$$Q = \frac{\theta \times n_0 \times [n_0 \cdot (1 + \alpha) - \theta \times n_0]}{(n_0 - \theta \times n_0) \times (\alpha \cdot n_0 - \theta \times n_0)} \quad \text{soit} \quad Q = \frac{\theta \times n_0^2 \times (1 + \alpha - \theta)}{n_0^2 \times (1 - \theta) \times (\alpha - \theta)} \quad 2$$

Ce qui conduit bien à l'expression :  $Q = \frac{\theta \times (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \times (\alpha - \theta)}$

20. Si l'isobutène A et l'éthanol E ont été introduits dans des proportions stœchiométriques, alors  $\frac{n_A}{1} = \frac{\alpha \cdot n_A}{1}$ , donc  $\alpha = 1$ . 1

D'autre part, à l'équilibre, d'après la relation de Guldberg et Waage,  $Q = K_1$ . En notant  $\theta_{\text{éq}}$  la valeur de  $\theta$  à l'équilibre, on a donc : 2

$$K_1 = \frac{\theta_{\text{éq}} \times (1 + 1 - \theta_{\text{éq}})}{(1 - \theta_{\text{éq}}) \times (1 - \theta_{\text{éq}})} \quad \leftrightarrow \quad K_1 = \frac{\theta_{\text{éq}} \times (2 - \theta_{\text{éq}})}{1 - 2\theta_{\text{éq}} + \theta_{\text{éq}}^2} \quad \leftrightarrow \quad K_1 = \frac{2\theta_{\text{éq}} - \theta_{\text{éq}}^2}{1 - 2\theta_{\text{éq}} + \theta_{\text{éq}}^2} \quad 1$$

$$\text{Soit } K_1 \times (1 - 2\theta_{\text{éq}} + \theta_{\text{éq}}^2) = 2\theta_{\text{éq}} - \theta_{\text{éq}}^2$$

$$\text{Finalement : } (1 + K_1) \times \theta_{\text{éq}}^2 - (2K_1 + 2) \times \theta_{\text{éq}} + K_1 = 0 \quad 1$$

En remplaçant  $K_1$  par 31,3, le polynôme à résoudre pour trouver  $\theta_{\text{éq}}$  est :

$$32,3 \times \theta_{\text{éq}}^2 - 64,6 \times \theta_{\text{éq}} + 31,3 = 0$$

On obtient deux racines :  $\theta_{\text{éq}1} = 0,824$  et  $\theta_{\text{éq}2} = 1,18$ .

Or, par définition, le taux d'avancement  $\theta_{\text{éq}}$  est forcément inférieur ou égal à 1. On retient donc uniquement la racine  $\theta_{\text{éq}} = 0,824$  (à l'équilibre, 82,4 % de l'isobutène **A** a réagi).

21. Si on rajoute de l'éthanol **E** sans modifier les quantités de matière des autres espèces, alors **le rapport**  $\alpha = \frac{n_E}{n_A}$  **augmente** (en effet,  $n_E$  augmente mais  $n_A$  reste constante).

$$\text{Or, } Q = \frac{\theta \times (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \times (\alpha - \theta)} \leftrightarrow Q = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \times \frac{1 + \alpha - \theta}{\alpha - \theta} \leftrightarrow Q = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \times \left( \frac{1}{\alpha - \theta} + 1 \right)$$

Par conséquent, **si  $\alpha$  augmente, alors  $Q$  diminue.**

Partant d'un état d'équilibre où le quotient réactionnel était égal à  $K_1$  (relation de Guldberg et Waage), **si  $Q$  diminue, alors il devient inférieur à  $K_1$ .** D'après le critère d'évolution spontanée, **le système n'est alors plus à l'équilibre et va évoluer dans le sens DIRECT** en consommant de l'isobutène **A**, ce qui va **augmenter le taux de conversion  $\theta$ .**

22. D'après la question 20., pour une valeur de  $\alpha$  quelconque :  $K_1 = \frac{\theta \times (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \times (\alpha - \theta)}$

Si on se place en large excès d'éthanol, alors  $n_E \gg n_A$ , donc **le rapport**  $\alpha = \frac{n_E}{n_A} \gg 1$

et  $\theta = \theta_{\text{max}}$ .

D'autre part, comme  $\theta_{\text{max}} \leq 1$ , on peut écrire que  $1 + \alpha - \theta_{\text{max}} \approx \alpha$  et que  $\alpha - \theta_{\text{max}} \approx \alpha$ .

L'expression de  $K_1$  devient alors :

$$K_1 = \frac{\theta_{\text{max}} \times (1 + \alpha - \theta_{\text{max}})}{(1 - \theta_{\text{max}}) \times (\alpha - \theta_{\text{max}})} \approx \frac{\theta_{\text{max}} \times \alpha}{(1 - \theta_{\text{max}}) \times \alpha} = \frac{\theta_{\text{max}}}{1 - \theta_{\text{max}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{\theta_{\text{max}} = \frac{K_1}{1 + K_1}}$$

$$\underline{AN} \rightarrow \theta_{\text{max}} = \frac{31,3}{1 + 31,3} \quad \text{soit} \quad \underline{\theta_{\text{max}} = 0,969 = 96,9 \%}$$

➔ **Conclusion** : Travailler avec un large excès d'éthanol **permet de consommer la quasi-totalité de l'isobutène A.**