

CONCOURS BLANC CHIMIE

Lundi 11/05/26

Durée : 1h30

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 5 pages numérotées de 1 à 5.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

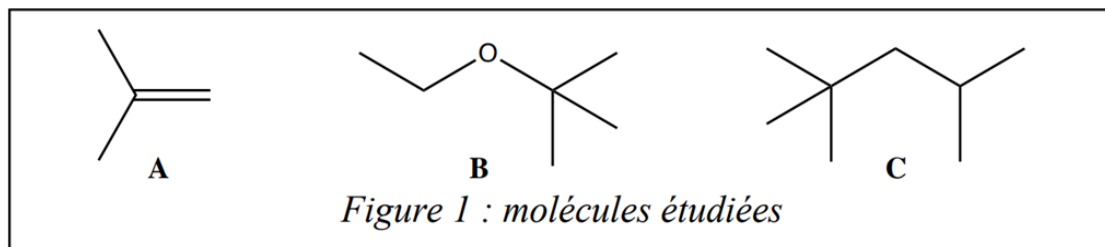
Les parties {I-, II-, III-} d'une part et {IV-} d'autre part doivent être rédigées sur DEUX COPIES DIFFERENTES.

Bien noter vos NOM et CLASSE sur chaque copie !

L'isobutène, molécule clé des carburants biosourcés

Les carburants obtenus à partir d'une source renouvelable sont qualifiés de biosourcés. Les synthèses présentées ici s'appuient sur l'usage du 2-méthylpropène, appelé plus communément isobutène, nommé **A** (figure 1). Il peut intervenir dans l'obtention de deux carburants : le 2-éthoxy-2-méthylpropane aussi nommé éther de *tert*-butyle et d'éthyle (ETBE, **B**) et le 2,2,4-triméthylpentane **C**, un alcane ramifié.

On étudie les mécanismes d'obtention des composés **B** et **C**.



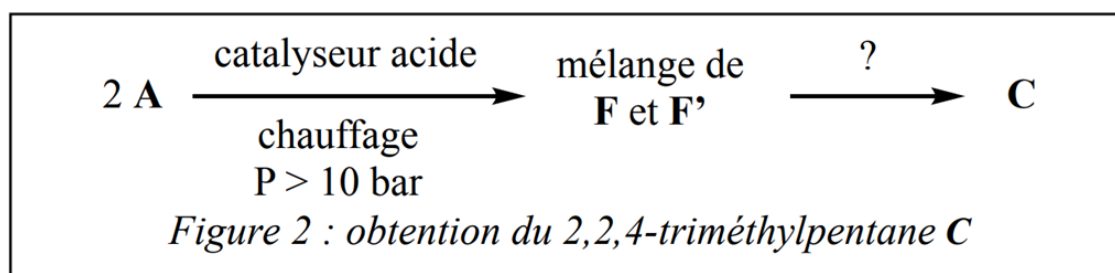
Les éthers carburants, par exemple l'éther **B**, ou certains hydrocarbures synthétiques, par exemple l'alcane **C**, peuvent représenter une alternative intéressante aux essences traditionnelles, car ils possèdent d'excellentes qualités, en particulier un très bon indice d'octane (indice qui mesure la résistance à l'autoallumage). La synthèse des molécules **B** et **C** fait appel aux réactions d'hydratation et de dimérisation des alcènes en catalyse acide.

I- Hydratation de l'isobutène A

1. Écrire l'équation de la réaction d'hydratation de l'isobutène **A** et préciser la structure du produit formé **D** nommé aussi TBA. Rappeler les conditions opératoires typiques (réactifs, température, catalyseur le cas échéant, etc.).
2. Indiquer le type de sélectivité illustré par cet exemple. Nommer et énoncer la règle associée.
3. Donner le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation du produit **D**.
4. Quelle est l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction ? En déduire la loi de vitesse de cette réaction.
5. Justifier très précisément la sélectivité observée en donnant une allure commentée du profil réactionnel $E_p = f(\text{C.R.})$ associé au début du mécanisme décrit précédemment (C.R. désigne les *coordonnées réactionnelles*).

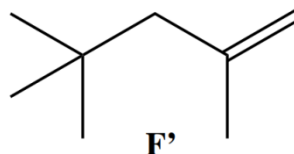
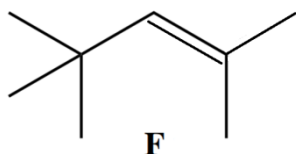
II- Formation du 2,2,4-triméthylpentane C

Le 2,2,4-triméthylpentane **C** peut être obtenu par dimérisation de l'isobutène **A** selon la séquence résumée sur la figure 2.



Structure et formation des isomères F et F'

Le chauffage de **A** en milieu acide conduit tout d'abord à un mélange de deux isomères **F** et **F'** représentés ci-dessous :



6. Nommer les produits **F** et **F'** puis préciser la relation d'isomérisation qui existe entre ces deux molécules.

La structure des produits **F** et **F'** a été établie en réalisant leur spectre de RMN du proton. L'un de ces spectres possède les caractéristiques rapportées dans le *tableau 1*.

Nom du massif	δ (ppm)	population	Structure fine
(α)	0,92	9 H	Singulet
(β)	1,77	3 H	Singulet
(γ)	1,93	2 H	Singulet
(δ)	$\approx 4,7$	2 H	Singulet déformé

Tableau 1 : Spectre de RMN du proton d'un des deux isomères F ou F'

Encadré 1 : données de RMN

Déplacement chimique δ typique (en ppm) d'un proton dans un hydrocarbure C_nH_m suivant la nature du carbone auquel il est lié :

- Si le carbone est tétraédrique : $\delta < 2,5$ ppm
- Si le carbone est trigonal plan (mais non aromatique) : $4,5 < \delta < 5,5$ ppm
- Si le carbone est dans un système aromatique : $7 < \delta < 9$ ppm

7. À partir des données de l'**encadré 1** et des informations du *tableau 1*, attribuer ce spectre à l'un des produits **F** ou **F'**. On attribuera sur la formule semi-développée du produit concerné les déplacements chimiques des différents massifs observés en RMN.
8. Proposer un mécanisme réactionnel en trois étapes pour justifier la formation du produit **F**, sachant que la première étape de ce mécanisme consiste en la protonation de l'isobutène.
9. Expliquer pourquoi on peut observer la formation de composés possédant 12 atomes de carbone, voire davantage si la température du mélange est trop élevée.

Obtention finale du carburant C

Le traitement du mélange des deux isomères **F** et **F'** conduit au carburant **C**.

10. Qualifier la réaction utilisée pour convertir le mélange des isomères **F** et **F'** en carburant **C** et proposer un réactif.
11. Vérifier que la formation d'un mélange de produits (**F** et **F'**) n'a pas d'importance pour l'obtention du carburant **C**.

III- Étude d'une synthèse alternative du mélange de F et F', précurseur du carburant C

Le mélange des produits **F** et **F'** obtenu par chauffage de l'isobutène (*figure 2*) peut être préparé plus commodément d'un point de vue expérimental tout en obtenant les mêmes proportions en **F** et **F'**. Cette seconde voie de synthèse est réalisée en chauffant le 2-méthylpropan-2-ol en milieu acide selon le protocole décrit dans l'**encadré 2**.

Encadré 2 : descriptif de la préparation du mélange des produits **F** et **F'** à partir d'un alcool

Protocole opératoire : un mélange contenant du 2-méthylpropan-2-ol (15,0 mL, 157 mmol) et de l'acide sulfurique aqueux (H_2SO_4 (aq), 9 mol.L⁻¹, 32 mL) est porté pendant une durée de 30 minutes à reflux. À l'issue de cette opération, le système n'évolue plus. Après refroidissement du mélange, 50 mL d'eau et 20 mL de diéthyléther sont ajoutés au brut réactionnel qui se présente sous la forme de deux phases liquides. La phase supérieure organique est successivement isolée, lavée abondamment à l'eau, puis par une solution diluée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3 (aq)), de concentration de l'ordre de 0,1 mol.L⁻¹. Ici, il est nécessaire d'être prudent car un abondant dégagement gazeux est observé. Cette étape de lavage doit être renouvelée tant que le contrôle du pH indique la présence d'acidité dans le milieu. Finalement, la phase organique est récupérée, lavée à l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4 (s)) puis purifiée par distillation simple avec collecteur de fractions. La récupération des liquides se fait dans une gamme de température comprise entre 98 °C et 106 °C. Une masse de 3,4 g de liquide est ainsi collectée.

Données : $T_{\text{ébullition}}$ (diéthyléther) = 34 °C

HCO_3^- est un ampholyte associé aux pK_A de valeurs 6,2 et 10,3

Numéro atomique du soufre : $Z = 16$

12. Écrire la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.
13. Écrire la représentation de Lewis de l'acide sulfurique H_2SO_4 puis déterminer la géométrie VSEPR autour de l'atome de soufre.
14. Nommer la pièce de verrerie qui permet d'effectuer l'extraction, les lavages et la collecte de la phase organique.
15. Indiquer le rôle du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium. Préciser la nature du gaz formé mentionné dans le protocole opératoire.
16. Préciser le problème de sécurité qui est susceptible d'apparaître lors du lavage de la phase organique. Décrire l'opération qui permet de limiter ce phénomène.
17. Le texte indique « À l'issue de cette opération, la réaction n'évolue plus ». Proposer une méthode expérimentale simple (autre que la spectroscopie IR et la spectroscopie de masse) employée couramment pour vérifier quels produits sont présents dans le mélange. Décrire succinctement sa mise en œuvre.

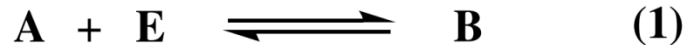
□ **Rédiger la partie IV- Sur une COPIE DIFFÉRENTE.**

Bien noter vos NOM et CLASSE sur chaque copie !

IV- Étude de la synthèse de l'ETBE B

Chauffés en présence d'un catalyseur acide, l'éthanol **E** et l'isobutène **A** conduisent à l'ETBE **B** (*figure 1*) : cette partie s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ETBE **B**.

Pour dégager des comportements typiques, un système modèle simplifié mais proche de la réalité est introduit pour cette étude. Le schéma correspondant de la réaction équilibrée entre l'isobutène **A** et l'éthanol **E** est le suivant :



Afin de construire un modèle prévisionnel simple d'étude de l'équilibre obtenu par la réaction (1), plusieurs hypothèses sont formulées :

La première hypothèse est que la réaction (1) se déroule **en phase liquide homogène**, dans un réacteur où la température T_1 et la pression P_1 sont fixées. La constante d'équilibre de la réaction (1) est notée K_1 . Les conditions d'étude sont précisées par les données :

$$T_1 = 67 \text{ }^\circ\text{C}, P_1 = 15 \text{ bars}, K_1 = 31,3.$$

La deuxième hypothèse est la prise en compte de la stœchiométrie du mélange, et en particulier d'un excès d'éthanol. Ainsi, si les quantités de matière n_0 mole de **A** et $\alpha \cdot n_0$ mole de **E** sont introduites à un instant initial dans un réacteur vide, l'excès d'éthanol se traduit par **l'inégalité** : $\alpha > 1$.

La troisième hypothèse est que la phase liquide possède un comportement de mélange idéal : dans ce cas, **les activités des espèces sont assimilées aux fractions molaires**.

Comparé aux résultats expérimentaux, ce modèle donne des résultats satisfaisants.

18. On note ξ l'avancement en mole de la réaction (1) à un instant quelconque. Expliciter le quotient de réaction Q de la réaction (1) en fonction de ξ , n_0 et α . Il est conseillé d'écrire un tableau d'avancement.

19. Soit θ le taux de conversion de **A** égal au rapport entre le nombre de moles de **A** qui a réagi

et le nombre de moles de **A** initial. Montrer que :
$$Q = \frac{\theta \times (1 + \alpha - \theta)}{(1 - \theta) \times (\alpha - \theta)}$$

20. Calculer la valeur de θ à l'équilibre lorsque l'éthanol est introduit dans des proportions stœchiométriques.

21. On suppose que le système a atteint l'état d'équilibre. On ajoute alors de l'éthanol. Comment évolue α ? En déduire comment évolue le quotient de réaction Q puis comment évolue le système (sens direct, indirect ou persistance de l'équilibre). Comment évolue alors le taux de conversion θ ?

22. Dans le cas où l'on se place en large excès d'éthanol, préciser quelle valeur maximale le taux θ peut atteindre à l'équilibre. Discuter l'intérêt éventuel pour la synthèse de travailler avec un large excès d'éthanol.

FIN DU SUJET