

# **Concours blanc de chimie (type CCP)**

Mardi 3 mars 2026

**4h00**

## **Les calculatrices sont autorisées**

Le sujet est composé de deux parties notées A et B, une partie de chimie organique et une partie de chimie générale. Chacune de ces deux parties représente environ 50% des points. Des données sont disponibles à la fin de chacune des deux parties.

De nombreuses sous-parties ou questions sont indépendantes.

Si un candidat est amené à repérer ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

**Toute réponse devra être clairement justifiée.**

# PARTIE A (Chimie organique)

## La serricornine

Ce problème a pour sujet l'étude de la serricornine, phéromone sexuelle de la femelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricornis*). 65 000 femelles du scarabée du tabac permettent d'obtenir 1,5 mg de serricornine. Du fait de sa faible disponibilité à l'état naturel, de nombreux groupes de recherche à travers le monde ont donc mis au point des synthèses asymétriques de cette molécule afin d'étudier sa bioactivité avec, entre autres, pour objectif de concevoir des pièges à phéromones pouvant représenter une bonne alternative à l'utilisation de pesticides dans les plantations de tabac.

Les trois parties de ce problème sont indépendantes et le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

### Partie I - Autour de la serricornine

La serricornine existe sous deux formes en équilibre en présence de traces d'acide. Elle est donc souvent acétylée afin d'en faciliter l'analyse (schéma 1) :

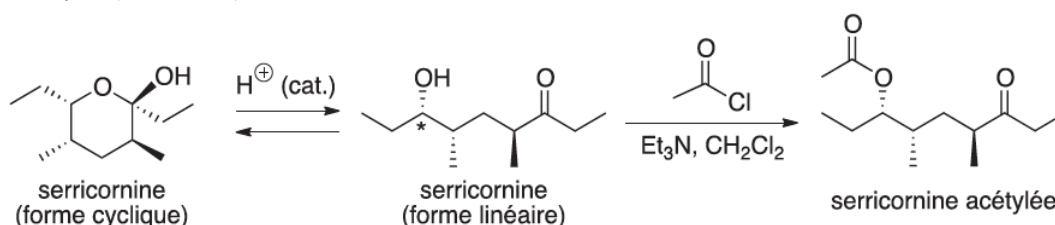


Schéma 1

1. Donner le nom de la forme linéaire de la serricornine en nomenclature systématique.
2. Reproduire les deux formes de la serricornine (cyclique et linéaire) et entourer les groupes fonctionnels caractéristiques. À quelles fonctions correspondent-ils ?
3. Attribuer le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la forme linéaire de la serricornine marqué par un astérisque. Justifier la réponse.
4. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la forme cyclique de la serricornine à partir de la forme linéaire en présence de traces d'acide. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.
5. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la serricornine acétylée à partir de la serricornine linéaire
6. Préciser le rôle de la triéthylamine dans le mécanisme de l'acétylation

Le spectre de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) à 400 MHz dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) de la serricornine acétylée présente, entre autres, un signal [ $\delta = 4,64$  ppm (dt,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz et  $4,9$  Hz, 1 H) ; ppm = partie par million, dt = doublet de triplet].

7. Attribuer le signal observé sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques de la serricornine acétylée. Justifier la multiplicité (voir données).

8. Le spectre de spectroscopie infrarouge (IR) de la serricornine acétylée présente, entre autres, deux bandes d'absorption intenses à 1 735 et 1 715  $\text{cm}^{-1}$ . Proposer une attribution pour ces bandes d'absorption (voir données).

## Partie II - Synthèse de R. A. Pilli et M. M. Murta (1988)

La synthèse asymétrique de la serricornine racémique décrite par R. A. Pilli et M. M. Murta, au Brésil, (Synthetic Communications 1988, 18 (9), 981-993) utilise comme substrat de départ le composé **1**, la 2-méthyl-2-triméthylsilyloxy-pentan-3-one (schéma 2) :

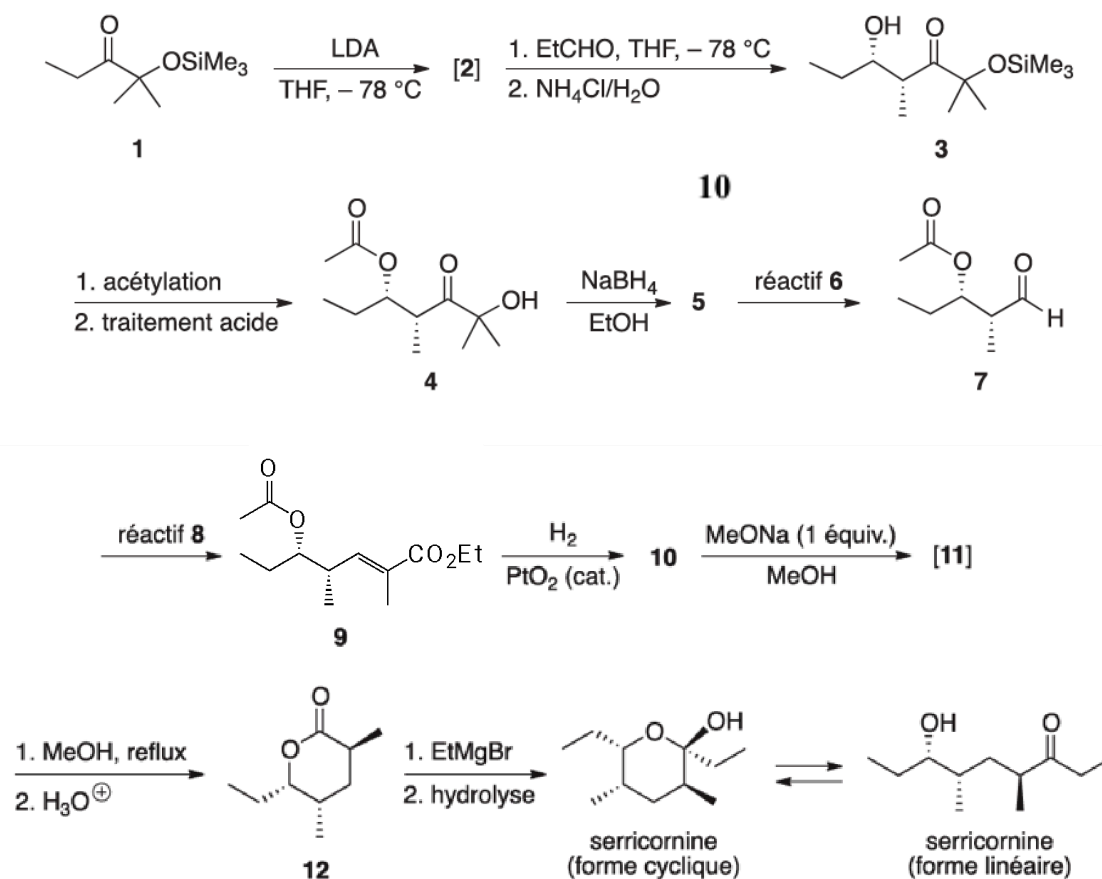


Schéma 2

9. Représenter l'intermédiaire **[2]** obtenu par réaction du composé **1** avec le diisopropylamide de lithium (LDA =  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$ ) dans le tétrahydrofurane (THF).
10. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la  $\beta$ -hydroxycétone **3** à partir de l'intermédiaire **[2]**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.
11. Représenter tous les stéréoisomères du composé **5** qui peuvent être obtenus. Préciser la (les) relation(s) d'isomérisation qui les lie(nt). Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du composé **5**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Le réactif **6** est  $\text{NaIO}_4$ . Il permet d'obtenir l'aldéhyde **7** à partir du composé **5**. On obtient un sous produit de structure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

12. À l'aide du **document 1**, proposer un réactif **8** pour préparer l'ester  $\alpha,\beta$ -insaturé **9** avec une excellente sélectivité (E) et permettant une purification facile. Proposer une séquence réactionnelle contenant deux intermédiaires

réactionnelles pour la synthèse du réactif **8**. Proposer un schéma mécanistique pour chaque étape de cette séquence.

13. Représenter le composé **10**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.
14. Proposer une méthode pour préparer une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH).
15. Représenter l'intermédiaire **[11]** obtenu par réaction du composé **10** avec un équivalent de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH) et dont la formation s'accompagne de la libération d'acétate de méthyle (MeCO<sub>2</sub>Me).
16. Au reflux du méthanol (MeOH), l'intermédiaire **[11]** n'est pas stable et conduit spontanément à la lactone **12** après hydrolyse acide. En reprenant les représentations de la *figure 1* ci-dessous, dessiner les deux conformations « chaise » de la lactone **12**. Indiquer la conformation « chaise » la plus stable. Justifier la réponse.

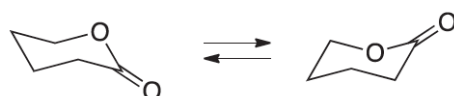
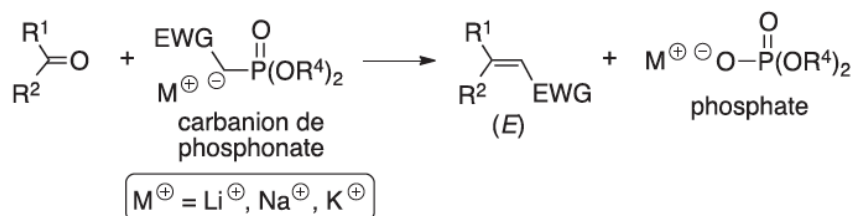


Figure 1

17. Proposer une méthode de préparation du bromure d'éthylmagnésium (EtMgBr) en précisant, sans les justifier, trois précautions opératoires à respecter.

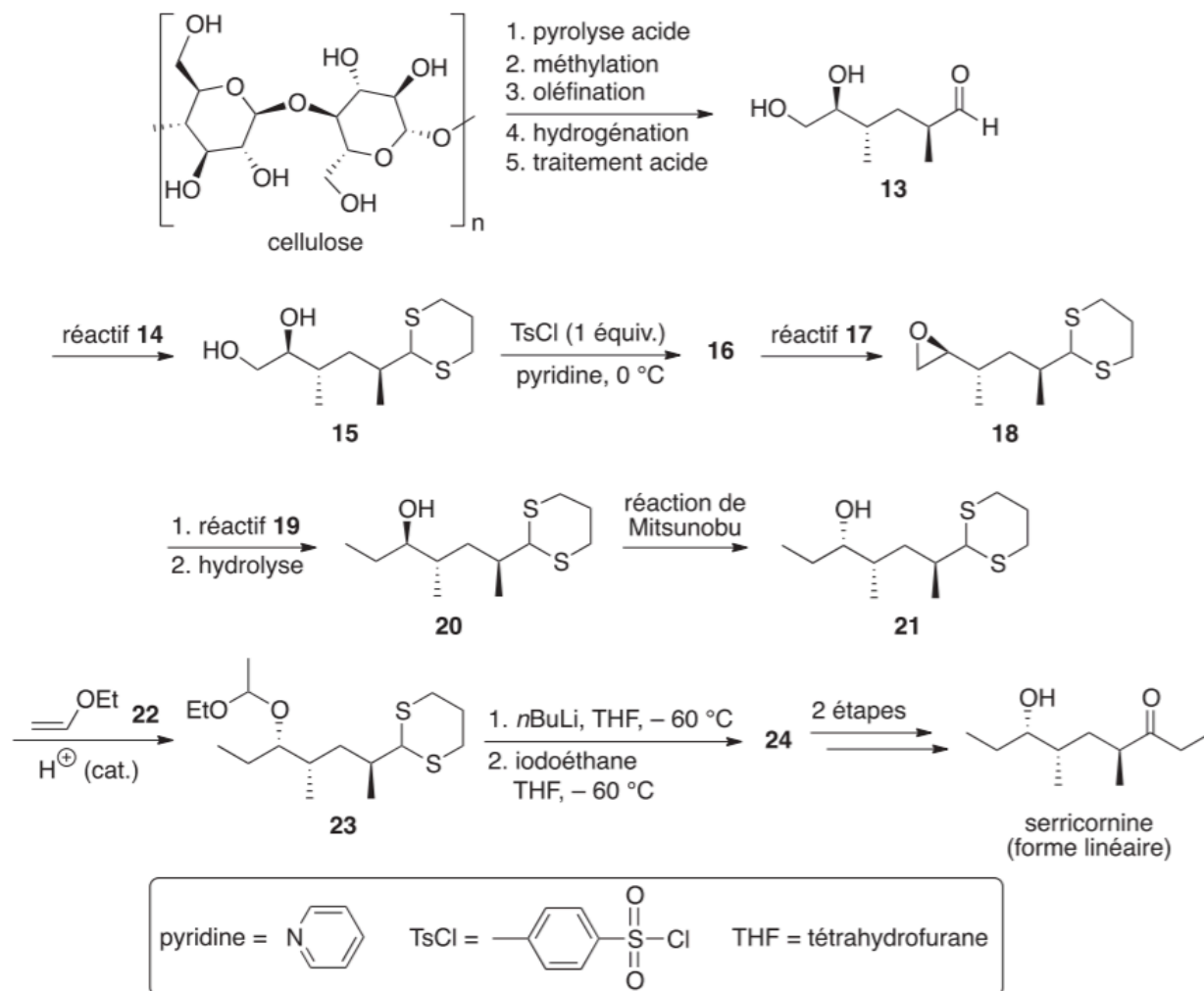
#### Document 1 - La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons

La réaction de Wittig implique la réaction d'un carbanion de phosphonate stabilisé par un groupement mésomère attracteur (EWG = CO<sub>2</sub>R, CN, SO<sub>2</sub>R, etc.) avec des composés carbonyles :



**Partie III - Synthèse de M. Mori, T. Chuman, K. Katö et K. Mori (1982)**

La synthèse énantiosélective de la serricornine décrite par M. Mori, T. Chuman, K. Katö et K. Mori (Tetrahedron Letters 1982, 23 (44), 4593-4596), au Japon, utilise la cellulose comme matière première (**schéma 3**) :

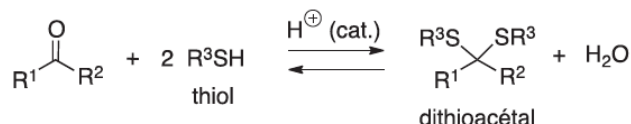


**Schéma 3**

- 18.** Indiquer la géométrie qui peut être déduite de la méthode VSEPR autour de chacun des atomes de soufre ( $Z = 16$ ) du 1,3-dithiane **15**. Commenter la valeur mesurée expérimentalement de  $99^\circ$  pour l'angle valenciel C-S-C dans le 1,3-dithiane.
- 19.** À l'aide du **document 2** ci-après, proposer un réactif **14** et des conditions opératoires pour obtenir le 1,3-dithiane **15**. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du 1,3-dithiane **15**.
- 20.** Représenter le produit **16** obtenu par réaction du composé **15** avec le chlorure de tosyloxy (TsCl) en présence de pyridine. Justifier l'emploi d'un seul équivalent de chlorure de tosyloxy et expliquer la sélectivité de la réaction. Expliquer l'intérêt de cette transformation.

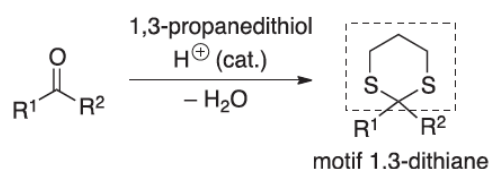
## Document 2 - Les dithioacétals

Les dithioacétals sont des analogues soufrés des acétals. Ce sont des groupes protecteurs des aldéhydes et des cétones. Inertes dans de nombreuses conditions, les dithioacétals sont obtenus par réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un thiol, en présence d'une quantité catalytique d'acide, en éliminant l'eau du milieu afin de déplacer l'équilibre de la réaction. Le mécanisme de formation des dithioacétals est analogue à celui de la formation des acétals :



Le groupe protecteur peut être éliminé avec des réactifs mercuriques en raison de la haute affinité des ions mercure(II) pour les dérivés soufrés.

En synthèse au laboratoire, les aldéhydes et les cétones sont très couramment protégés sous forme de dithioacétals cycliques présentant le motif 1,3-dithiane, par réaction avec le 1,3-propanedithiol :



Lorsqu'ils sont issus d'aldéhydes, les dithioacétals cycliques présentant le motif 1,3-dithiane peuvent être utilisés dans des réactions de type « umpolung » comme, par exemple, la réaction de Corey-Seebach :

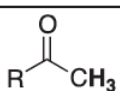
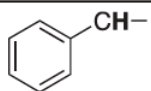



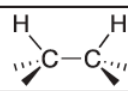

21. Proposer un réactif **17** pour la formation de l'époxyde **18**. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de l'époxyde **18**.
22. Proposer un organométallique **19** pour la formation de l'alcool **20**. Expliquer la régiosélectivité de l'ouverture de l'époxyde **18**.
23. Représenter les deux carbocations qui peuvent être obtenus lorsque l'éthylvinyléther **22** est mis en présence d'un acide. Indiquer le carbocation le plus stable. Justifier la réponse. Sachant que la réaction est sous contrôle cinétique et que l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation et présente un état de transition tardif, indiquer si, a priori, la formation majoritaire du composé **23** pouvait être prévue. Justifier la réponse. Expliquer l'utilité de la formation du composé **23** dans cette synthèse.
24. En vous aidant du **document 2**, représenter le composé **24**.
25. Indiquer les deux étapes nécessaires afin d'accéder à la serricornine à partir du composé **24**. Les réactifs et conditions ne sont pas demandés.

## Données pour la partie A

### Données spectrales :

RMN  $^1\text{H}$  : gamme de déplacements chimiques de quelques hydrogènes caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage  $^3J$  (\*)

Protons	$\delta$ (ppm)
$-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-$	1,5 – 2,4
	2,2 – 2,6
	2,3 – 2,8
$-\text{CH}-\text{N}-$	3,5 – 4,2
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 – 4,8
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	4,6 – 7,0
	9,1 – 10,3

Structures	$^3J$ (Hz)
	4 – 8
	10 – 18

IR (gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques) (\*)

Liaisons	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
O–H alcool	3 200 – 3 650	Intense et large
C=O ester saturé	1 730 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 720 – 1 740	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 705	Intense
C=O cétone conjuguée	1 665 – 1 885	Intense
C=C alcène	1 645 – 1 675	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

\*Source : *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition*, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc ; W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.

## PARTIE B (Chimie générale)

### Le tétrahydroborate de sodium $\text{NaBH}_4$

#### Partie I – Présentation du bore et du $\text{NaBH}_4$

Le bore, élément de la 2<sup>ème</sup> période et de la 13<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique est, sous forme de corps simple, un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux éléments pour former, par exemple, des borures avec des métaux moins électronégatifs que lui, des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des borohydrures avec l'hydrogène. Le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ , aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure  $\text{H}^-$  mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs à combustion.

26. Écrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore.
27. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydroborate  $\text{BH}_4^-$  et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydrure ».

#### Partie II – Pouvoir énergétique du dihydrogène

##### **Document 3 – Stockage de l'énergie**

Le dihydrogène est considéré comme le plus prometteur des modes de stockage, sous forme chimique, de l'énergie électrique. Il n'est ni polluant, ni toxique. Il peut être formé par électrolyse de l'eau ou selon la réaction de reformage à partir du gaz naturel. Il est utilisé dans les piles à combustibles ou comme carburant dans les moteurs thermiques. Sa combustion ne génère que de l'eau (à l'état liquide). Son énergie massique de combustion dans l'air est supérieure à  $100 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . Par comparaison, 1,0 kg de dihydrogène est équivalent à 2,8 kg d'essence. Cependant, le principal verrou technologique au développement du dihydrogène comme source énergétique est son stockage, de manière sûre et sur du long terme, ce gaz étant hautement inflammable.

28. Écrire l'équation de réaction pour la combustion du dihydrogène dans l'air. Le coefficient stœchiométrique algébrique pour le dihydrogène sera pris égal à -1. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction, à 298 K.
29. En déduire, à 298 K, la valeur de l'énergie massique de combustion du dihydrogène dans l'air. Confronter votre résultat aux informations fournies dans le document de présentation du stockage de l'énergie.
30. Vérifier, en développant un raisonnement quantitatif, s'il y a bien « équivalence entre 1,0 kg de dihydrogène et 2,8 kg d'essence ». A quel volume d'essence cela correspond-il ? L'essence est assimilée à de l'octane liquide  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  (l).

### Partie III – Formation du NaBH<sub>4</sub> solide

#### Document 4 – Voies de synthèse du tétrahydruroborate de sodium

De nombreuses voies de synthèse du tétrahydruroborate de sodium NaBH<sub>4</sub> ont été explorées. C'est actuellement la transformation qui se produit entre le triméthoxyborane B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solide et l'hydrure de sodium NaH solide à haute température, qui permet de produire du NaBH<sub>4</sub> à l'échelle industrielle. Le méthanolate de sodium CH<sub>3</sub>ONa solide, également produit lors de cette transformation, peut être recyclé par traitement avec du diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gazeux, selon une transformation exothermique modélisée par la réaction (1) :



La transformation (1) est une alternative industrielle intéressante à la formation de NaBH<sub>4</sub>. De nouvelles voies de synthèse sont aujourd'hui étudiées. Elles ont pour principal objectif de recycler le métaborate de sodium NaBO<sub>2</sub>, produit d'hydrolyse du NaBH<sub>4</sub>. Cependant, aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité industrielle suffisante.

31. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique du triméthoxyborane B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> avec l'hydrure de sodium NaH solide. Commenter pourquoi cette réaction de formation de NaBH<sub>4</sub> ne serait pas, au niveau industriel, la plus intéressante.
32. Déterminer la variance d'un système physico-chimique qui, après transformation modélisée par la réaction (1), a atteint un niveau d'équilibre. Conclure.
33. Indiquer, sans calcul, le signe de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et de l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction (1).
34. Comment peut-on optimiser cette réaction en termes de pression et de température ? Justifier votre réponse.

### Partie IV – Capacité de stockage et décomposition du NaBH<sub>4</sub>

#### Document 5 – Capacité de stockage massique en dihydrogène

La capacité de stockage massique en dihydrogène est calculée comme le rapport entre la masse de dihydrogène stockée et la masse de l'ensemble du système de stockage. Elle dépend de la quantité d'eau mise en jeu dans l'ensemble du système de stockage, l'eau servant à dissoudre NaBH<sub>4</sub> en ses ions et l'eau étant nécessaire à la réaction d'hydrolyse de BH<sub>4</sub><sup>-</sup>.

L'augmentation de la capacité de stockage en hydrogène est totalement dépendante de la réaction entre l'eau et le tétrahydruroborate de sodium solide. Ainsi, la réaction entre le NaBH<sub>4</sub> solide et la quantité d'eau nécessaire entraîne la formation de métaborate de sodium NaBO<sub>2</sub> solide et fait passer la capacité de stockage massique en dihydrogène à une dizaine de pourcents en masse. Toutefois, cette dernière transformation n'aboutit jamais à la formation de métaborate de sodium anhydre, mais à la formation de borate de sodium hydraté, de formule NaBO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O. L'eau, en tant que réactif, est donc également « piégée » par le borate. La capacité de stockage en dihydrogène dépend alors directement du degré d'hydratation du borate de sodium formé, c'est-à-dire de la valeur de x. Plus le borate de sodium a un degré d'hydratation élevé, plus la capacité de stockage en dihydrogène est faible. Par exemple, elle chute à 5,5% si l'on forme NaBO<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O. Une solution (S), dite stabilisée, préparée à partir de 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH, à la concentration molaire 1,00 × 10<sup>-1</sup> mol/L, dans laquelle est ajouté 36 g de NaBH<sub>4</sub> (limite de solubilité à 25°C) a, quant à elle, une capacité de stockage massique en dihydrogène de quelques pourcents en masse.

35. Sur le diagramme E-pH fourni dans les données, indiquer à quoi correspond la droite tracée en pointillé. Retrouver l'équation de cette droite.
36. Justifier, en exploitant le diagramme E-pH fourni que l'anion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> est thermodynamiquement instable dans l'eau et ce quel que soit le pH de la solution aqueuse.
37. Écrire la réaction de décomposition de l'anion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> dans une solution aqueuse de pH fixé à 14 et évaluer à 298 K sa constante d'équilibre.

38. En déduire la valeur de la capacité de stockage massique en dihydrogène de la solution aqueuse stabilisée (S) en supposant que la densité de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH est égale à 1. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

On ne tient pas compte, dans la question suivante, de la formation éventuelle de borate de sodium hydraté.

39. Écrire l'équation de la réaction de formation de dihydrogène à partir de NaBH<sub>4</sub> solide et de la quantité d'eau nécessaire entraînant la formation, supposée totale, de NaBO<sub>2</sub> solide. Calculer la valeur de la capacité de stockage massique de NaBH<sub>4</sub> solide.

40. Montrer, sans calcul supplémentaire, que la capacité de stockage massique de NaBH<sub>4</sub> solide diminue s'il y a formation de borate hydraté tel que NaBO<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O.

Une solution aqueuse basique (pH = 14) de NaBH<sub>4</sub> peut être utilisée directement comme combustible anodique. Le compartiment anodique est pré-rempli ou alimenté en continu dans une « pile à borohydrure direct BH<sub>4</sub><sup>-</sup>/O<sub>2</sub> ». L'électrolyte contient des ions HO<sup>-</sup>. Un schéma d'une telle pile est fourni ci-dessous :

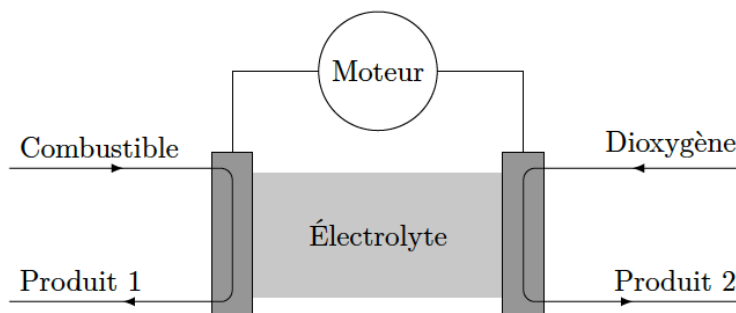


Figure 2

Ce type de pile a une énergie spécifique théorique, ou énergie massique théorique, inférieure à celle de la pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, mais une efficacité de conversion énergétique supérieure. L'énergie spécifique théorique d'une pile est définie comme le rapport du travail utile maximal récupéré par le milieu extérieur sous forme de travail électrique par unité de masse.

On assimile, pour la suite de cette partie, la masse de la pile à celle du combustible utilisé uniquement, et on suppose un fonctionnement de la pile dans les conditions standards.

41. Reproduire succinctement la figure précédente (figure 2) en indiquant :

- Les pôles de la pile et le nom des électrodes
- Les demi-équations électroniques se produisant à chaque électrode
- La nature des produits 1 et 2
- Le sens de circulation des électrons et le sens de circulation du courant
- Le sens de déplacement des ions dans l'électrolyte

42. Calculer, à 298 K et à pH = 14, la valeur de la force électromotrice de la pile à borohydrure direct BH<sub>4</sub><sup>-</sup>/O<sub>2</sub>.

43. Rappeler l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour une pile. En déduire une expression du travail utile maximal récupéré par le milieu extérieur en fonction de la masse de NaBH<sub>4</sub> introduite.

44. Calculer la valeur de l'énergie spécifique théorique de la pile à borohydrure direct à 298 K.

## Partie V – Étude cinétique de la décomposition de NaBH<sub>4</sub> dans l'eau

La cinétique de décomposition dans l'eau des anions borohydrure BH<sub>4</sub><sup>-</sup> suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k<sub>obs</sub> qui dépend de la concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> supposée fixée, dans les conditions de l'expérience. L'évolution de k<sub>obs</sub> en fonction du pH est représentée ci-dessous (*figure 3*), k<sub>obs</sub> étant exprimée en s<sup>-1</sup>.

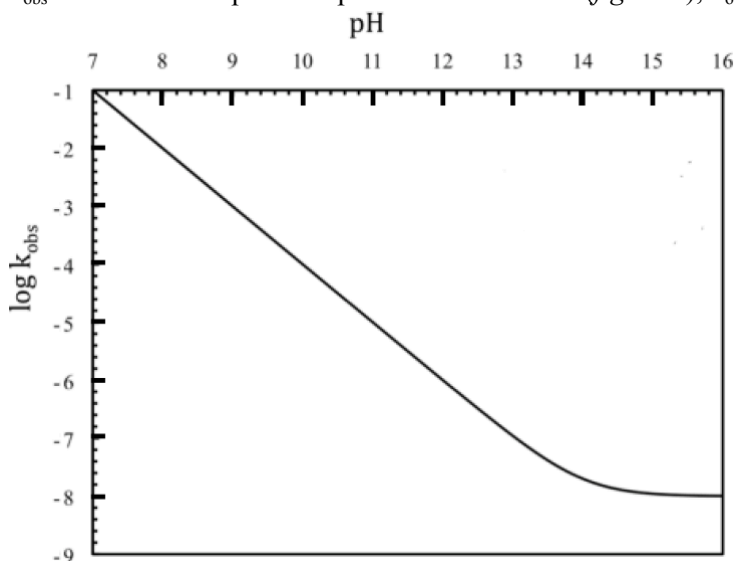
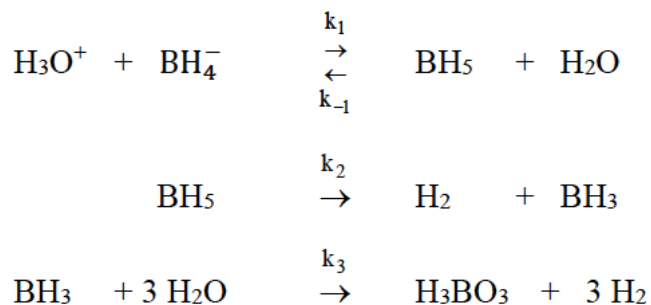


Figure 3

45. Proposer à l'aide de la courbe représentée *figure 3* une valeur pour l'ordre partiel par rapport aux ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dans l'eau. On précisera le domaine de pH considéré.
46. Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH<sub>4</sub><sup>-</sup> en fonction du temps *t*. Quelle est la valeur du temps de demi-réaction pour pH = 7 d'une part et pour pH = 14 d'autre part ? Conclure.

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de NaBH<sub>4</sub> ont été proposés parmi lesquels le mécanisme suivant en trois étapes :



La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes k<sub>-1</sub> et k<sub>3</sub>.

47. Établir la loi de vitesse d'apparition de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à BH<sub>5</sub> et BH<sub>3</sub>. Commenter.

## Partie VI – Structure de $\text{BH}_5$

Dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel  $\text{BH}_5$ , intermédiaire clé dans la décomposition de  $\text{BH}_4^-$  dans l'eau, on envisage la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de  $\text{BH}_4^-$  dans la géométrie plan-carrée.

On suppose que l'atome de bore est à l'origine d'un repère orthonormé et que les 4 atomes d'hydrogène sont positionnés sur les axes Ox et Oy aux quatre sommets d'un carré.

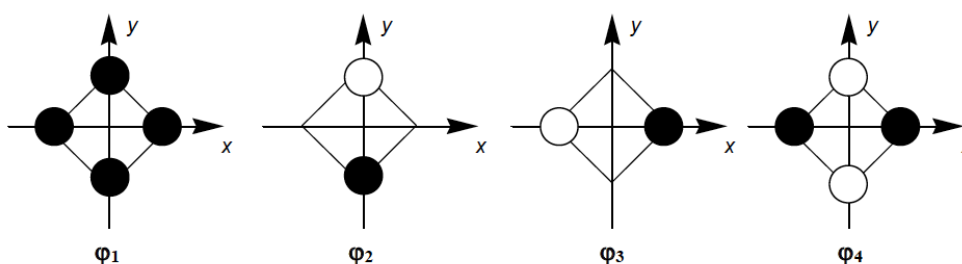
**48.** Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM du dihydrogène  $\text{H}_2$ . Préciser la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  et le caractère liant ou antiliant de ces OM.

Des données sur les orbitales moléculaires du fragment  $\text{H}_4$  en géométrie plan-carré sont fournies ci-dessous :

### Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment $\text{H}_4$ :

$$- 16,6 \text{ eV}, - 13,6 \text{ eV (niveau d'énergie dégénéré)} \text{ et } - 9,6 \text{ eV}$$

### Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment $\text{H}_4$ :



- 49.** Attribuer, à chacune des OM du fragment  $\text{H}_4$  un niveau d'énergie. Justifier que deux de ces orbitales soient dégénérées. Tracer le diagramme d'énergie des OM du fragment  $\text{H}_4$ .
- 50.** Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment  $\text{H}_4$  (on prendra soin de justifier les OA du bore à considérer). Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM de  $\text{BH}_4^-$ , dans la géométrie plan-carrée. On précise que tous les niveaux antiliants sont d'énergie supérieure aux niveaux non-liants sur ce diagramme.
- 51.** Donner la configuration électronique du borane  $\text{BH}_4^-$  dans la géométrie plan-carrée.

## Données pour la partie B

**Constantes :** Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Électronégativité (Pauling) :**  $\chi(B) = 2,04$  ;  $\chi(H) = 2,20$

**Masse molaire en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :**  $M(H) = 1,0$  ;  $M(B) = 11$  ;  $M(C) = 12$  ,  $M(O) = 16$  ;  $M(Na) = 23$

**Valeurs d'énergie des orbitales atomiques de valence du bore :** -14,7 eV et -5,7 eV

**Masse volumique de l'octane :**  $\rho(C_8H_{18(l)}) = 720 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

**Enthalpie de  $\Delta_f H^\circ$  :**

Espèce	$C_8H_{18(l)}$	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-230	-240	-390

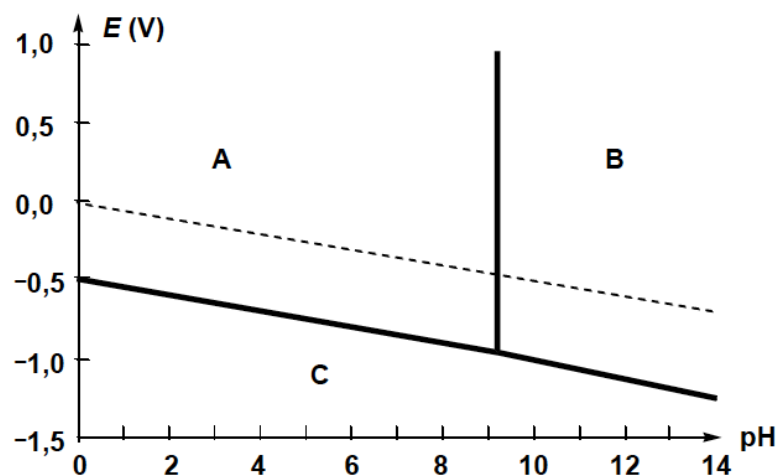
**standard formation**

**Potentiels standard d'oxydoréduction  $E^\circ$  en volt :**

Couple	$Na^+(aq)/Na(s)$	$BO_2^-(aq)/BH_4^-(aq)$	$H^+(aq)/H_2(g)$	$O_2(g)/H_2O(l)$
$E^\circ (V)$	-2,70	-0,41	0,00	1,23

**Diagramme  $E$ -pH simplifié construit en ne tenant compte que des espèces suivantes :**

$BH_4^-(aq)$ ,  $H_3BO_3(aq)$  et  $BO_2^-(aq)$



La concentration totale des espèces dissoutes est égale à  $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La droite tracée en traits pointillés délimite une partie du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

**Constante d'acidité :**  $pK_a (H_3BO_3/BO_2^-) = 9,2$

**FIN**