

**CONCOURS ENSAM - ESTP - ARCHIMEDE****Épreuve de Chimie PC****durée 3 heures**

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

---

**L'usage de la calculatrice est autorisé**

Ce problème traite de différents aspects de la **chimie du bore**. La première partie concerne l'élément bore et ses voisins dans la classification périodique. La deuxième partie est centrée sur l'élaboration du carbure de bore (ralentisseur neutronique dans l'industrie nucléaire). Une troisième partie étudie un composé du bore présent dans un agent de blanchiment des lessives. Enfin, la dernière partie propose quelques applications du bore en chimie organique. Ces différentes parties sont totalement indépendantes les unes des autres.

**Remarques préliminaires importantes :**

- *Les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés.*
- *Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont non miscibles.*
- *Les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un nombre écrit entre crochets et en caractères gras : **[7]** par exemple ; pour alléger l'écriture, les candidats peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée.*
- *Les données numériques sont répertoriées à la fin du problème.*

Le bore – découvert en 1808 par Sir H. DAVY – est un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux métaux pour former des borures. Les principaux composés du bore sont sous forme de borates et de perborates : ils entrent dans la fabrication de détergents, d'émaux, de céramiques et verres (Pyrex®) ainsi que d'engrais. Ils servent également de laitiers fusibles en métallurgie et de flux pour la soudure et le brasage.

**PREMIERE PARTIE :**  
**ETUDE DU BORE ET DE SES VOISINS**

**A1.** Donner la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Énoncer le principe de Pauli, les règles de Klechkowski et de Hund.

**A2.** En déduire les différents états d'oxydation du bore.

*Dans le tableau suivant sont données quelques propriétés caractéristiques des éléments de la colonne du bore :*

Élément	Rayon atomique (pm)	Energie de première ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Electronégativité de Pauling
B	85	801	2,0
Al	125	578	1,6
Ga	130	579	1,8
In	155	558	1,8
Tl	190	589	1,6

**A3\*a.** Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation et celle de l'affinité électronique. Comment évolue globalement l'énergie d'ionisation le long d'une ligne ou d'une colonne du tableau périodique ? (aucune justification n'est demandée)

**A3\*b.** Rappeler la définition de l'électronégativité de Mulliken. Comment évolue t-elle dans une colonne de la classification ? (aucune justification n'est demandée)

**A3\*c.** Le bore se démarque des autres éléments de sa colonne, qui sont tous des métaux. Pour cette raison et compte tenu de sa place dans le tableau périodique, il est parfois qualifié de « métalloïde ». Justifier qualitativement ce terme en utilisant les données du tableau précédent.

**DEUXIEME PARTIE :**  
**ELABORATION DU CARBURE DE BORE**

*Le carbure de bore est un absorbant neutronique très utilisé du fait de sa forte teneur en bore, de sa stabilité chimique et de son caractère réfractaire : aussi l'industrie nucléaire française en consomme-t-elle plusieurs tonnes par an. La synthèse du carbure de bore de formule B<sub>4</sub>C est réalisée dans un four à arc électrique.*

**Réduction de l'oxyde de bore par le carbone**

**B1\*a.** Rappeler l'approximation d'Ellingham.

*La figure 1 suivante représente le diagramme d'Ellingham associé au couple B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B (en gras). En pointillé, a été ajouté le diagramme du carbone, mettant en jeu les couples CO<sub>2(g)</sub> / C<sub>(s)</sub>, CO<sub>(g)</sub> / C<sub>(s)</sub> et CO<sub>2(g)</sub> / C<sub>(s)</sub>. Le diagramme est construit pour des équations d'oxydations écrites avec un coefficient stoechiométrique égal à un pour le dioxygène.*

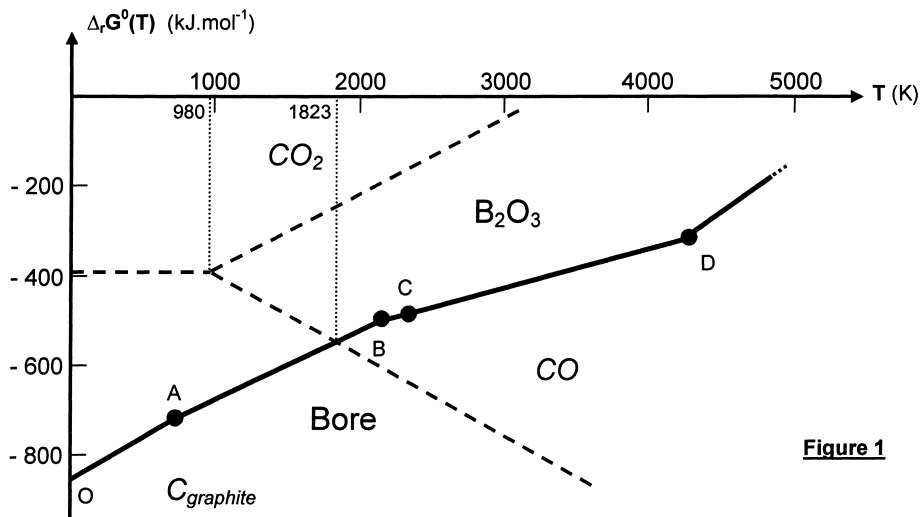
**B1\*b.** Écrire les équations-bilans de la formation des oxydes CO et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**B1\*c.** Préciser les phénomènes à l'origine des changements de pente aux points A, B, C et D.

**B1\*d.** Justifier qualitativement le changement de pente observé en C.

**B1\*e.** Calculer la pente des segments OA et AB.

**B1\*f.** Ecrire la réaction de réduction de l'oxyde de bore par le carbone. En raisonnant sur l'affinité chimique ou sur l'enthalpie libre de la réaction, montrer qu'à des pressions en monoxyde de carbone voisines de 1 bar, cette réaction n'est possible qu'à partir d'une certaine température  $T_i$ , qui sera déterminée graphiquement.



**Figure 1**

### Elaboration du carbure de bore

La réaction de réduction de l'oxyde de bore  $B_2O_3$  s'effectue industriellement dans un four à arc électrique à 2600 K en présence d'un excès de carbone. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir du bore pur mais plutôt une solution solide bore-carbone notée  $\beta$ . Une partie du diagramme de phases isobare du mélange binaire bore-carbone est représentée de façon simplifiée sur la figure 2.

**B2\*a.** Donner l'allure d'un diagramme binaire solide-liquide isobare en l'absence totale de miscibilité à l'état solide et avec des liquides totalement miscibles.

**B2\*b.** Quelle(s) condition(s) faut-il voir réunie(s) pour obtenir une solution solide ? Donner alors l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare dans ce cas (miscibilité totale à l'état solide). Est-ce le cas pour le système carbone-bore ?

**B2\*c.** Préciser la nature des phases présentes dans les domaines notés 1, 2, 3, 4 et 5 du diagramme de la figure 2.

**B2\*d.** Que représente le point E dans ce diagramme ? Déterminer (en la justifiant) la variance d'un système à l'équilibre à cette température et à cette composition.

**B2\*e.** Un mélange de fraction atomique en carbone égale à 0,25 (teneur atomique égale à 25%) est refroidi progressivement de 2800 K à 300 K. Décrire ce qui se passe sur une courbe thermique où l'évolution de la température  $T$  sera tracée en fonction du temps  $t$ , en précisant la nature des phases apparues ou disparues à chaque rupture de pente.

**B2\*f.** Montrer qu'à 300 K, le mélange de fraction atomique en carbone égale à 0,25 (teneur atomique égale à 25%) est composé de graphite et d'une solution solide qui peut être décrite par la formule  $B_4C$ . Quelles sont les quantités de graphite et de  $B_4C$  présentes à 300 K dans 100 moles d'atomes dans cet échantillon de teneur égale à 25% ?

**B2\*g.** Calculer la variance d'un système à l'équilibre au point F. En déduire l'allure de la courbe thermique correspondant au refroidissement d'un liquide dont la composition est celle de F.

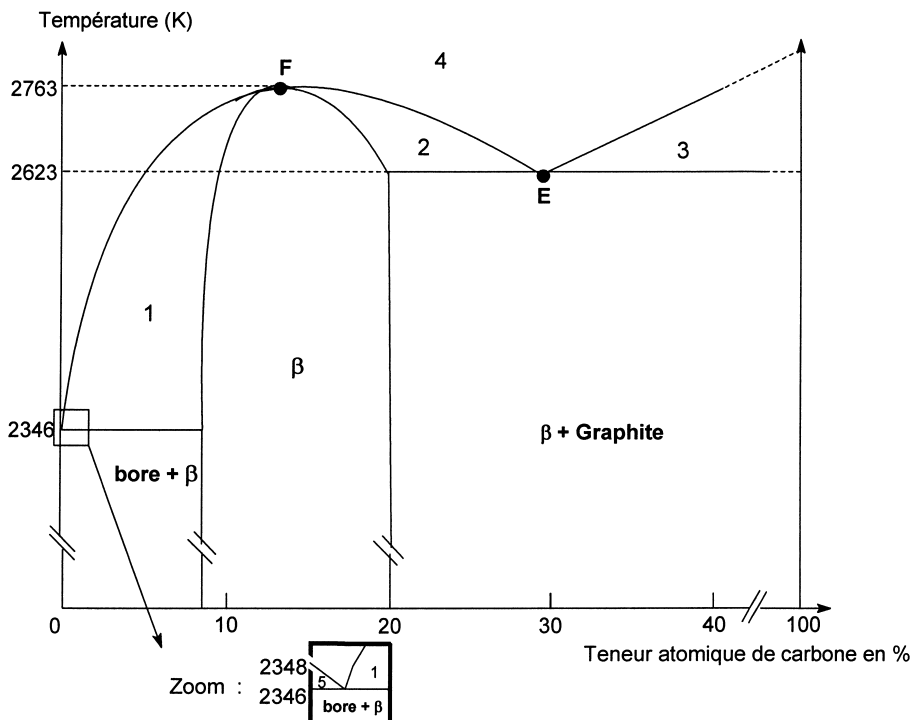


Figure 2

### TROISIEME PARTIE : UTILISATION DU BORE DANS UN AGENT DE BLANCHIMENT

Les lessives classiques contiennent de nombreux agents de blanchiment dont certains oxydants. Il s'agit le plus souvent de perborate de sodium tétrahydraté de formule :  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ce composé est stable à température ambiante mais s'hydrolyse à  $60^\circ\text{C}$  en libérant du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui est l'agent réel de blanchiment. C'est « l'oxygène actif » que vantent de nombreuses publicités. Rappelons que le bore est moins électronégatif que l'oxygène.

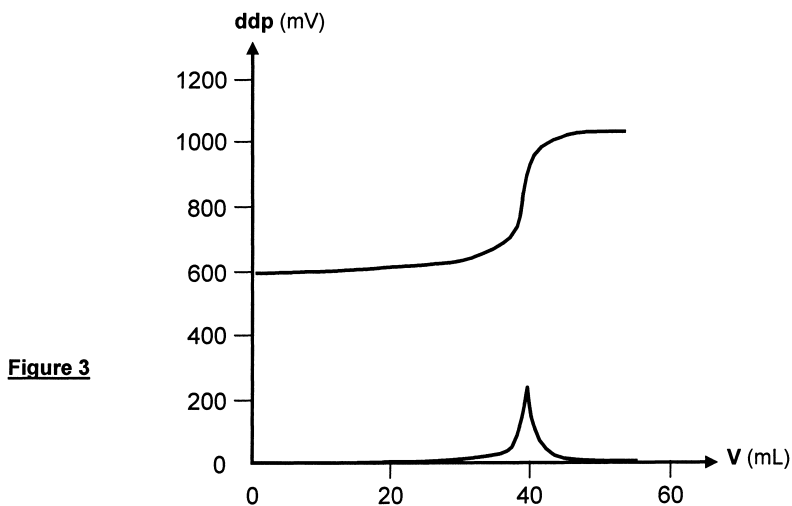
- C1.** Ecrire le schéma de Lewis en admettant le squelette OBOO. Quels sont les nombres d'oxydation des éléments dans l'ion perborate ?
- C2.** Ecrire la réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sachant que  $\text{NaBO}_3$  est réduit en  $\text{NaBO}_2$ . (dans les questions suivantes, il ne sera pas tenu compte de l'acidité de  $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- C3.** Exprimer le potentiel de Nernst du couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ . En déduire le potentiel du couple en fonction du pH obtenu en prenant  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- C4.** Exprimer le potentiel de Nernst du couple  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}$ . En déduire le potentiel du couple en fonction du pH obtenu en prenant  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- C5.** Tracer l'allure du diagramme potentiel-pH relatif aux couples du peroxyde d'hydrogène.
- C6.** Montrer que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se dismuter. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

*Le perborate de sodium contenu dans une lessive en poudre libère du peroxyde d'hydrogène qui est dosé rapidement par un oxydant de façon à pouvoir négliger la dismutation du peroxyde d'hydrogène.*

*Le protocole du dosage est le suivant : dans un bécher de 150 mL, préparer une solution de lessive en dissolvant 2,00 g de cette lessive pesé avec précision dans 50 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite 5 mL d'acide sulfurique à la concentration  $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Chauffer le mélange à  $60^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. Le perborate donne quantitativement le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est dosé rapidement par du sulfate de cérium (IV) acidifié dont la concentration est égale à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le dosage est suivi par potentiométrie.*

*Les courbes donnant la différence de potentiel (ddp) aux bornes de deux électrodes judicieusement choisies en fonction du volume de sulfate de cérium (IV) ainsi que la courbe dérivée première sont représentées sur la figure 3.*



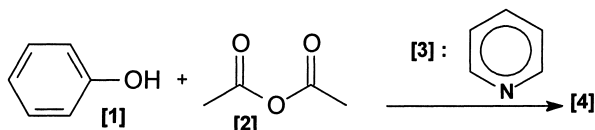
- C7.** Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Le dosage est-il quantitatif ?
- C8.** Décrire le montage nécessaire pour effectuer ce montage potentiométrique. Quelles sont les électrodes généralement utilisées ?
- C9.** Calculer la quantité de peroxyde d'hydrogène dosé. En déduire la quantité de borate dosé et le pourcentage massique de borate hydraté présent dans cette lessive.
- C10.** Pourquoi préférer le perborate de sodium au peroxyde d'hydrogène pour fabriquer une lessive ?
- C11.** Quel est le nom usuel donné à la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ?

**QUATRIEME PARTIE :  
UTILISATION DU BORE EN CHIMIE ORGANIQUE**

Cette partie décrit la synthèse de la **bervastatine**, molécule de la famille des statines. Les statines sont des médicaments hypocholestérolémiants qui font baisser le taux de cholestérol dans le sang.

Cette synthèse met en jeu une étape clé diastéréosélective utilisant un dérivé du bore comme agent diastéréodirecteur efficace sur les hydroxycétones. Cette réaction est étudiée en D9. Les composés seront notés entre crochets.

Le phénol **[1]** réagit avec l'anhydride éthanóique **[2]**, en présence de pyridine **[3]**. Après agitation et chauffage à 80°C, le composé **[4]** est obtenu selon le bilan :



Le composé **[4]** présente en RMN 1H un multiplet à 7,91 ppm intégrant 5 protons et un singulet à 2,59 ppm intégrant 3 protons.

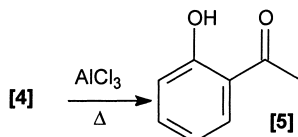
**D1\*a.** Préciser la structure de **[4]** en interprétant le spectre RMN.

**D1\*b.** Nommer la réaction mise en jeu et donner le mécanisme de la formation de **[4]**.

**D1\*c.** Quel est le rôle de la pyridine ?

**D1\*d.** Cette réaction ne peut pas être facilement réalisée avec l'acide éthanóique et une catalyse par l'acide sulfurique. Expliquer pourquoi.

Le chauffage de **[4]** en présence de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  conduit au composé **[5]** dont la structure est donnée ci-dessous :



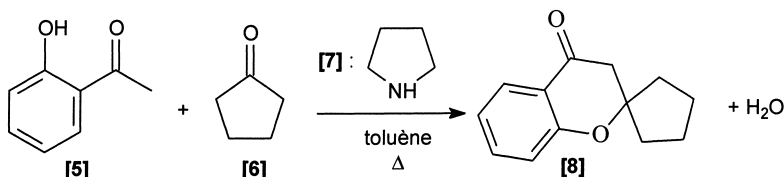
**D2\*a.** Donner le schéma de Lewis de  $\text{AlCl}_3$ . Quel est son rôle dans la réaction ?

**D2\*b.** Quel est le type de réaction mis en jeu dans la synthèse de **[5]** ?

**D2\*c.** Rappeler le mécanisme de la réaction d'acylation du benzène par l'anhydride éthanóique en présence de chlorure d'aluminium.

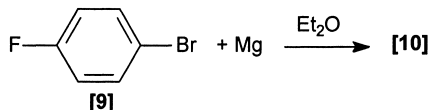
**D2\*d.** En déduire un mécanisme pour la réaction de formation de **[5]**.

Opposé à la cyclopentanone **[6]** en présence de pyrrolidine **[7]** dans le toluène à reflux, le composé **[5]** conduit à la molécule tricyclique **[8]**. Le mécanisme de cette étape n'est pas demandé.



**D3.** Qu'appelle-t-on chauffer à reflux ? Comment choisir la température de chauffage ?

Le composé **[9]** est opposé à du magnésium dans le diéthroxythane anhydre. Le dérivé **[10]** est alors obtenu :



**D4\*a.** Préciser la structure de **[10]**. Justifier la sélectivité de la réaction.

**D4\*b.** Expliquer la nécessité de travailler dans des conditions anhydres.

**D4\*c.** Représenter le montage nécessaire à cette synthèse.

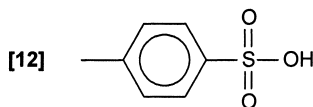
Une solution de **[8]** dans le diéthroxyéther est ajoutée goutte à goutte à **[10]**.

**D5\*a.** Ecrire la formule semi-développée du composé **[11]** obtenu après hydrolyse en milieu acide.

**D5\*b.** Proposer un schéma mécanistique qui rende compte de la formation de **[11]**.

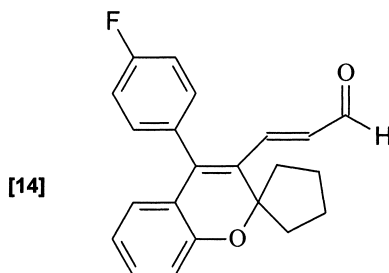
Chauffé avec de l'acide paratoluène sulfonique **[12]** en quantité catalytique, **[11]** conduit à **[13]**.

**D6\*a.** Expliquer le caractère acide de **[12]**, dont la structure est donnée ci-dessous :

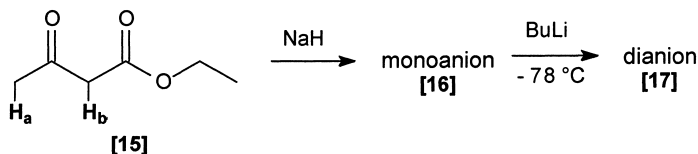


**D6\*b.** Ecrire la formule semi-développée de **[13]**, puis donner son mécanisme de formation.

Après une étape admise, **[13]** est transformé en **[14]** dont la structure est donnée :



Le cétoester **[15]** est traité par l'hydrure de sodium NaH pour donner régiosélectivement un monoanion **[16]**. Ce dernier est traité à  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  avec du butyllithium pour donner un dianion **[17]**.



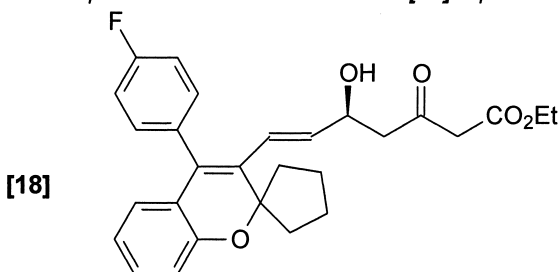
**D7\*a.** L'hydrure de sodium NaH est conservé sous la forme d'une suspension dans de l'huile. Pourquoi faut-il le conserver et l'utiliser dans des conditions anhydres et aprotiques ? Avant utilisation, la suspension est lavée par du pentane. Quel est le rôle de ce lavage ?

**D7\*b.** Montrer que les deux atomes d'hydrogène H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub> du cétoester [15] sont acides.

**D7\*c.** Ecrire la réaction de formation de [16]. Expliquer la régiosélectivité de la réaction. Donner la structure de [17].

**D7\*d.** Pourquoi ne pas utiliser directement deux équivalents de butyllithium pour former le dianion ?

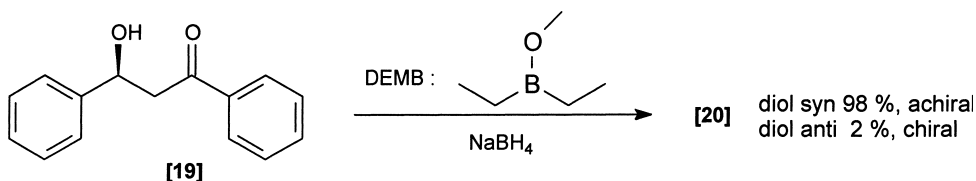
Le dianion [17] est opposé au composé [14] pour donner, après hydrolyse, le produit [18]. Cette réaction n'est pas stéréosélective et une séparation des stéréoisomères est nécessaire. La synthèse se poursuit avec le stéréoisomère [18] représenté ci-dessous :



**D8\*a.** Expliquer la réactivité du dianion et donner un schéma mécanistique qui rende compte de la formation de [18].

**D8\*b.** Donner la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique.

La réduction de l'hydroxycétone [19] a été observée avec de bons rendements et une excellente diastéréosélectivité en utilisant le diéthylméthoxyborane noté DEMB comme agent diastéréodirecteur.

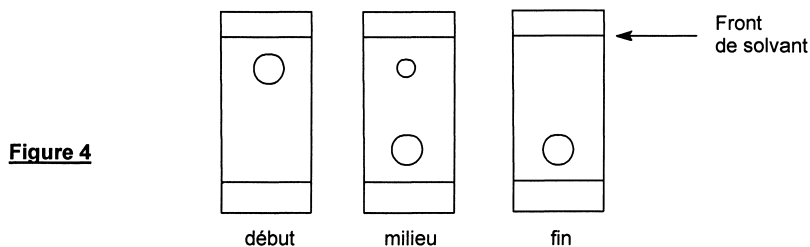


Le protocole expérimental est le suivant :

A une millimole de l'hydroxycétone [19] dans 8 mL de THF(solvant) sec et 2 mL de méthanol sec à - 70 °C sous atmosphère inerte, il est ajouté goutte à goutte 1,1 millimole de diéthylméthoxyborane DEMB. La solution est alors agitée pendant 15 minutes. Puis 1,1 millimole de tétrahydruroborate (borohydrure) de sodium NaBH<sub>4</sub> est introduite avant de laisser agiter pendant 5 heures. Ensuite 1 mL d'acide éthanoïque est ajouté. La solution ainsi obtenue après acétolyse (l'acétolyse est l'action de l'acide éthanoïque) est diluée dans l'acétate d'éthyle, puis lavée avec de l'hydrogencarbonate (bicarbonate) de sodium. Enfin, la phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium puis évaporée à l'évaporateur rotatif. Une purification par chromatographie sur colonne permet d'obtenir 223 mg du diol [20] souhaité (syn et anti). Par ailleurs, la formation des diols est suivie par chromatographie sur



*couche mince. Au début, au milieu et vers la fin de la réaction, les fronts suivants de diffusion sont observés (figure 4) sur des plaques de silice avec un éluant composé d'un mélange d'acétate d'éthyle et de méthanol dans les proportions 90/10.*



- D9\*a.** Rappeler le schéma mécanistique de la réaction du tétrahydruoborate de sodium sur un dérivé carbonylé.
- D9\*b.** Dessiner les stéréoisomères de **[20]** obtenus par réduction de **[19]**. Indiquer les relations de stéréoisomérisie entre eux.
- D9\*c.** En déduire la structure du diol achiral syn **[20]** majoritaire et donner la configuration absolue de ses atomes de carbone asymétriques.
- D9\*d.** Proposer un autre réducteur que le tétrahydruoborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  utilisé pour réduire les dérivés carbonylés. Est-il utilisable pour réduire la fonction cétone de **[18]** ?
- D9\*e.** Rappeler le principe d'une chromatographie sur couche mince. Pourquoi y a-t-il deux taches sur la plaque du milieu ? Comment interpréter leurs positions relatives ?
- D9\*f.** Comment révéler simplement la plaque ?
- D9\*g.** Calculer le rendement de la synthèse de **[20]** sachant que la masse molaire moléculaire de **[20]** est égale à  $228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

*Le dérivé **[18]** est engagé dans les conditions de D9 pour obtenir la bervastatine.*

## DONNEES NUMERIQUES

### Données générales

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$        $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 298K

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Élément ou composé	Formule	Z	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Rayon atomique (pm)
Bore	B	5	10,8	85
Trioxyde de dibore	$\text{B}_2\text{O}_3$		69,6	
Hydrogène	H	1	1,0	-
Carbone	C	6	12,0	70
Oxygène	O	8	16,0	-
Sodium	Na	11	23,0	-
Aluminium	Al	13	27,0	-

**Données thermodynamiques : (supposées indépendantes de T)**

Élément ou composé	B <sub>(s)</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	C <sub>(s)</sub> (graphite)	O <sub>2(g)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-1272,8	0	0	-110,5	-393,5
Entropie molaire standard S <sup>0</sup> (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	5,9	54,0	5,7	205,2	197,7	213,0
Capacité calorifique molaire standard C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	11,1	62,9	8,5	29,4	29,1	37,1
Température de fusion (K)	2348	723				
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus} H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	50,2	22,0				
Température d'ébullition (K)	4273	2133				
Enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{vap} H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	480,0	322,2				

**Données électrochimiques : (à 298K)**

couple	H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> / H <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub> / H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub> / H <sub>2</sub> O	O <sub>2(g)</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub>	Ce <sup>4+</sup> <sub>(aq)</sub> / Ce <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>
E°(V)	0,00	1,23	1,77	0,68	1,71

**Données RMN**

Hydrogène (en gras)	Déplacement chimique (δ) (en ppm)	Hydrogène (en gras)	Déplacement chimique (δ) (en ppm)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si	0 (convention)	R-CH <sub>2</sub> -OR	3,3 - 3,9
ROH	0,5 - 6,0	R-CH <sub>2</sub> -I	3,1 - 3,3
R-NH <sub>2</sub>	0,8 - 1,0	R-CH <sub>2</sub> -Br	3,4 - 3,6
R-CH <sub>3</sub>	0,8 - 1,0	R-CH <sub>2</sub> -Cl	3,6 - 3,8
R-CH <sub>2</sub> -R'	1,2 - 1,4	R-CH <sub>2</sub> -F	4,4 - 4,5
R <sub>3</sub> CH	1,4 - 1,7	Ar-OH	4,5 - 7,5
R <sub>2</sub> C=CR-CHR <sub>2</sub>	1,6 - 1,9	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	4,6 - 5,0
R-C≡C-H	2,5 - 3,1	R <sub>2</sub> C=CH-R	5,2 - 5,7
Ar-CH <sub>3</sub>	2,2 - 2,5	Ar-H	6,8 - 8,5
Ar-CH <sub>2</sub> -R	2,3 - 2,8	RCHO	9 - 10
R-CH <sub>2</sub> -OH	3,3 - 4,0	RCOOH	8,5 - 13

**FIN DE L'ÉPREUVE**