Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2015, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- 1. Du minerai à l'acide borique
- 2. Le bore dans l'industrie du verre
- 3. Le bore en chimie organique : réducteurs et hydroboration
- 3. Hydroboration catalysée et couplage de Suzuki

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2015/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TPC

CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler 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.

Les calculatrices sont autorisées

*****

Le problème comporte des parties indépendantes au sein desquelles de nombreuses questions sont indépendantes.
Les candidats rédigeront en veillant à ne pas modifier la numérotation imposée des questions. Au sein d'une partie, les candidats s'efforceront de répondre aux questions dans l'ordre prescrit.
Les réponses seront systématiquement justifiées.
Les candidats attacheront la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Un peu de chimie du bore

Le bore a été utilisé sous diverses formes dès l'antiquité bien que l'élément n'ait été isolé, sous forme de corps pur et identifié en temps qu'élément, qu'au début du XIXe siècle par Berzelius. Il représente 0,001 % de la croûte terrestre, essentiellement sous forme de borax $Na_2B_4O_7$,10 H_2O extrait des mines en Turquie et en Californie.

Il a été longtemps considéré dans les milieux populaires comme une solution miracle à des soucis de santé (antiseptique, anti-sudation, etc.) et malgré des recommandations de l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM) en 2013, on trouve encore bon nombre de sites internet proposant d'utiliser des solutions d'acide borique en auto-médication (eau boriquée ou sel sédatif de Homberg).

Le bore est utilisé principalement dans l'industrie du verre (fibre de verre, verres borosilicatés). Certains isotopes sont utilisés dans l'industrie nucléaire comme absorbeurs neutroniques. Il trouve aussi des applications en métallurgie pour des alliages, en électronique au sein de semi-conducteurs ou encore en chimie organique de synthèse.

Données

Grandeurs thermodynamiques :

	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	$S°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	$Cp°$ (J.K^{-1}.mol^{-1})
$H_3BO_{3(s)}$	− 1 094	88,7	-
$B_2O_{3(s)}$	− 1 273	54,0	-
$SiO_{2(s)}$	-	-	≈ 45
$SiO_{2(l)}$	-	-	≈ 45
$O_{2(g)}$	-	205	29,4
$N_{2(g)}$	-	-	29,1
$H_2O_{(g)}$	− 241,8	188	33,6
$CO_{2(g)}$	− 393,5	214	37,1
$CH_{4(g)}$	− 74,81	186	35,3

Enthalpie de changement d'état :

$\Delta_{fus}H°(SiO_2) = 7{,}7$ kJ.mol^{-1}

Températures de changement d'état sous $P° = 1$ bar :

$T_{eb}(B(OCH_3)_3) = 69$ °C

$T_{fus}(SiO_2) = 1\,713$ °C

$pK_a(H_3BO_3/B(OH)_4^-) = 9{,}2$

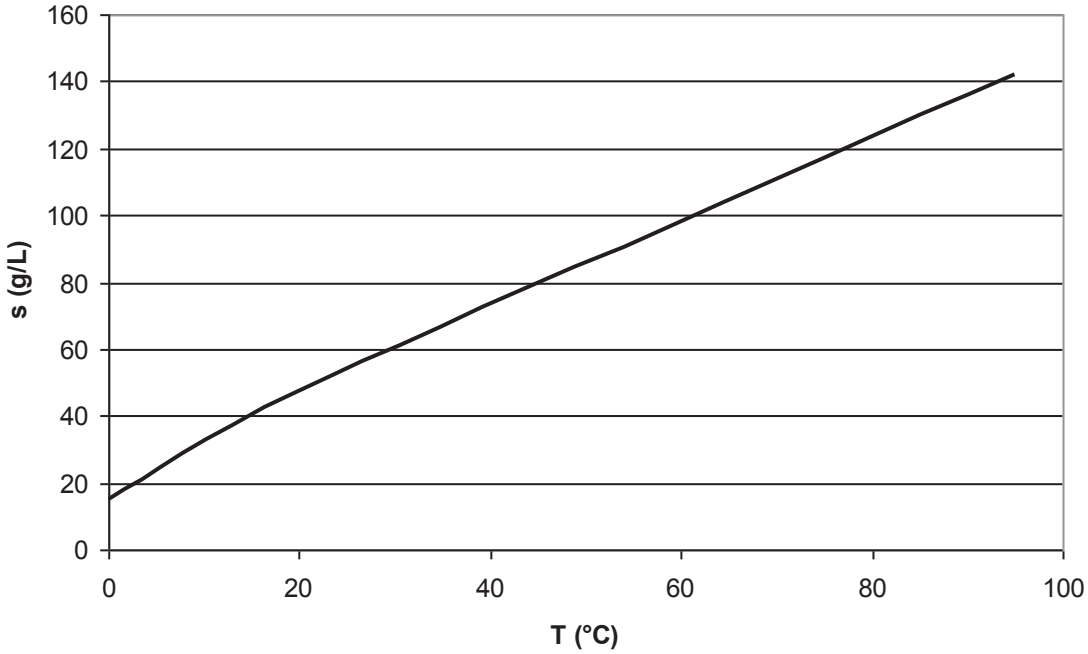
Pression partielle de $H_2O_{(g)}$ (formule de Clapeyron, applicable à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau) :

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P°}\right) = \frac{-4\,890}{T} + 13{,}1 \quad \text{avec } T \text{ en Kelvin.}$$

Solubilités :

Borax : 49,7 g.L^{-1} à 20 °C ; 176 g.L^{-1} à 35 °C

Acide borique H_3BO_3 :



Zone de virage de l'héliantine en solution aqueuse : 3,1 – 4,4

Masses molaires :

Borax : M_{borax} = 381,4 g.mol^{-1}

Acide borique H_3BO_3 : $M_{acide\ borique}$ = 61,8 g.mol^{-1}

Numéro atomique :

Bore : $Z_B = 5$

Electronégativités (échelle de Pauling) :

Hydrogène : $\chi_H = 2,20$

Bore : $\chi_B = 2,04$

Carbone : $\chi_C = 2,55$

Sodium : $\chi_{Na} = 0,93$

Rhodium : $\chi_{Rh} = 2,26$

Palladium : $\chi_{Pd} = 2,20$

Halogène X : $\chi_X > 2,60$

Constantes physiques :

Constante du gaz parfait : R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}

Charge élémentaire : $e = 1,6.10^{-19}$ C

Conversions :

T (K) = θ (°C) + 273,15

1 Å = 10^{-10} m

1. - Du minerai à l'acide borique

Industriellement, l'acide borique H_3BO_3 ou $B(OH)_3$ est obtenu par traitement du borax par l'acide sulfurique : $Na_2B_4O_7,10\ H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 4\ H_3BO_3 + Na_2SO_4 + 5\ H_2O$

Le sulfate de sodium obtenu en même temps que l'acide borique est récupéré pour son utilisation dans l'industrie du verre ou des détergents. En laboratoire, d'autres acides peuvent être envisagés.

Document 1 – Synthèse de l'acide borique

Matériel et produits :

Tétraborate de sodium décahydraté (borax)
Acide chlorhydrique à 30 %
Héliantine
Eau distillée
Erlenmeyer de 250 mL
Burette de 25 mL
Plaque chauffante avec agitation
Système de filtration sous vide (Büchner)
Matériel nécessaire à une recristallisation

Toxicologie :

héliantine



acide chlorhydrique



borax



Protocole :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre à chaud (sur plaque chauffante à 35 °C) et dans un minimum d'eau, 20 g de borax. Arrêter le chauffage lorsque tout le borax est dissous et ajouter quelques gouttes d'héliantine. Ajouter alors avec précaution dans la solution chaude, de l'acide chlorhydrique à 30 % (9,45 $mol.L^{-1}$) au moyen d'une burette, tout en agitant, jusqu'au virage de l'indicateur coloré. L'acide borique précipite alors. Laisser refroidir 15 minutes à l'air ambiant puis ensuite dans un bain de glace. Lorsque la température atteint 10 °C, filtrer sous vide avec le Büchner. Le recristalliser dans l'eau puis sécher à l'étuve réglée à 50 °C. Conserver l'acide borique dans un flacon hermétique correctement étiqueté.

Source : http://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Acide_borique/synth%C3%A8se ; consultation 11/2014

1.1. - Préciser la signification des indications toxicologiques des produits envisagés pour la synthèse et décrites dans le document 1.

1.2. - Indiquer le bilan de la réaction qui a lieu lors de l'ajout d'acide chlorhydrique.

1.3. - Quel est le volume d'eau à utiliser pour la dissolution totale du borax ?

1.4. - A l'aide du pH qui peut être estimé au virage de l'héliantine, évaluer le volume de solution d'acide qui a été versé au changement de couleur. En déduire le volume total de la solution lors du virage de l'héliantine.

1.5. - Pourquoi refroidit-on le milieu avant la filtration ?

1.6. - Indiquer les opérations à effectuer lors de la filtration sur Büchner dans le cas où celui-ci est relié à une trompe à eau. On précisera l'ordre des étapes.

1.7. - En utilisant la courbe de solubilité de l'acide borique, évaluer le rendement maximum qui peut être atteint avant recristallisation.

1.8. - Calculer la quantité d'eau nécessaire à la recristallisation.

1.9. - Décrire le principe de la recristallisation en précisant les propriétés générales que doit posséder un solvant de recristallisation.

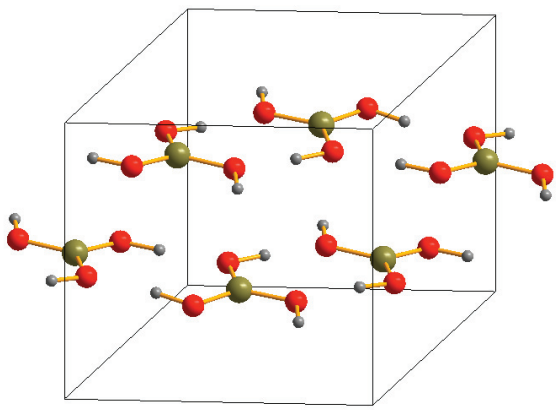
2. - Le bore dans l'industrie du verre

Document 2 – Considérations cristallographiques de quelques composés du bore

"Le trioxyde de bore se présente sous la forme d'un solide blanc translucide. On trouve ce composé exclusivement sous sa forme amorphe (ou vitreuse), cependant il est possible de le faire cristalliser après un lourd processus de recuit."

Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Trioxyde_de_bore ; consultation 11/2014

Naturellement, l'acide borique H_3BO_3 cristallise sous forme de sassolite dont la structure est donnée ci-dessous :



Structure triclinique

a = 7,0187 Å ; b = 7,0350 Å ; c = 6,3472 Å ; α = 92,4900° ; β = 101,4600° ; γ = 119,7600°

Source : http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php ; consultation 11/2014

L'acide borique est utilisé dans l'industrie du verre pour contrôler la température de fusion et la viscosité du mélange avec de la silice (SiO_2) et faciliter les opérations de coulée lors de la mise en forme du verre. Les verres borosilicatés sont résistants aux chocs thermiques et peuvent être utilisés jusqu'à 400 °C, voire 800 °C pour certains d'entre eux. Cette propriété est associée au fait que la présence de bore crée dans la structure amorphe du verre des petites zones cristallines. Ces verres présentent également une grande résistance face aux agressions chimiques.

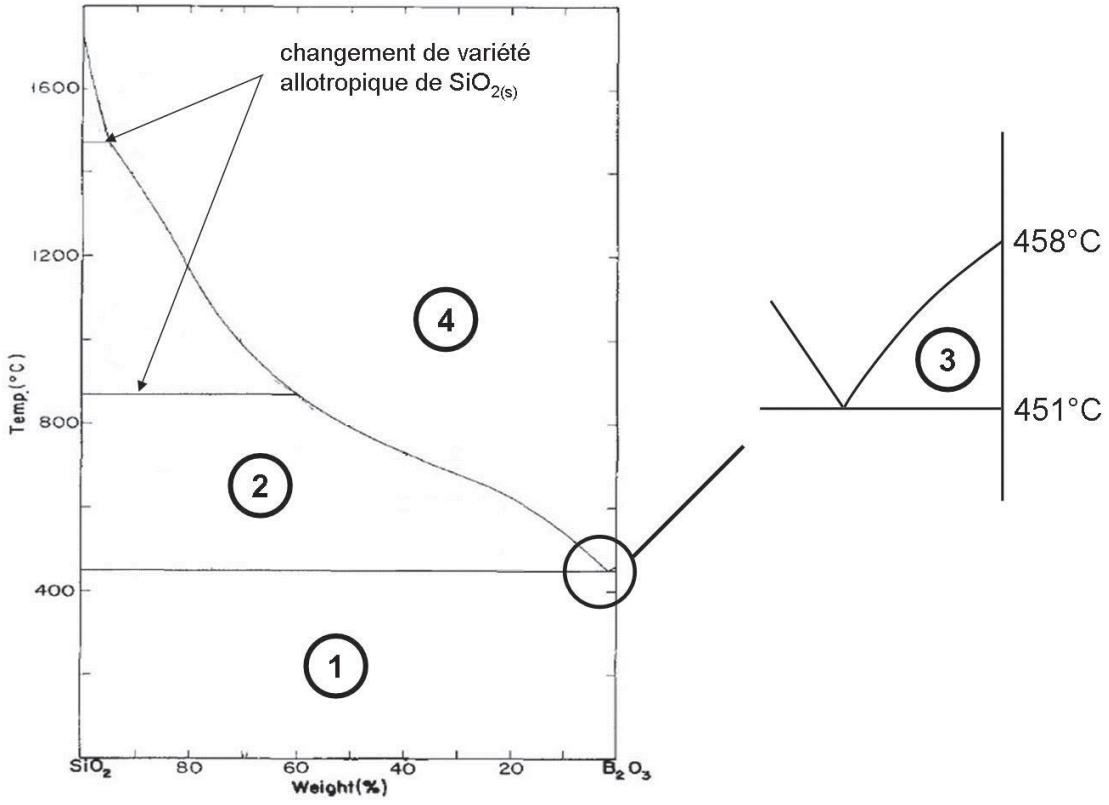
Porté à une température supérieure à 300 °C, l'acide borique se déshydrate selon le bilan suivant :

$$2\ H_3BO_{3(s)} = B_2O_{3(s)} + 3\ H_2O_{(g)}\ .$$

C'est le trioxyde de bore B_2O_3 qui est impliqué dans les verres. La composition typique des verres borosilicatés est voisine de 10 % en masse de B_2O_3.

Document 3 – Diagramme de phase du binaire SiO_2-B_2O_3

La miscibilité de SiO_2 et B_2O_3 à l'état liquide a longtemps été discutée. S'il peut apparaître qu'une démixtion est envisageable, il a été prouvé qu'elle est métastable. Le diagramme d'équilibre thermodynamique solide-liquide (en pourcentage massique de silice) à été obtenu *via* de nombreuses analyses thermiques par T.J. Rockett et W.R. Foster en 1965 :



2.1. - Indiquer quelles sont les interactions qui assurent la cohésion de l'acide borique dans la structure de la sassolite.

2.2. - Proposer une explication à la non-miscibilité de H_3BO_3 et B_2O_3 à l'état solide.

2.3. - Pourquoi peut-on considérer qu'à 25 °C, la décomposition de H_3BO_3 est négligeable ?

2.4. - Montrer que la coexistence de $H_3BO_{3(s)}$, $B_2O_{3(s)}$ et $H_2O_{(g)}$ sous une pression partielle de H_2O donnée impose la température du système.

2.5. - Lorsqu'on chauffe l'acide borique à 350 °C dans l'atmosphère humide pour former B_2O_3 lors de la synthèse d'un verre, estimer le taux de transformation de H_3BO_3 à l'aide de l'affinité.

Les mélanges solides à la base des verres borosilicatés sont fondus dans des fours conventionnels à gaz ou des fours dits "mix-melted" gaz + électrique. Les programmes de températures mis en place sont complexes de façon à liquéfier les mélanges solides à des vitesses autorisant le départ progressif des gaz dissous (dont l'eau issue de l'acide borique entre autres) puis l'homogénéisation des mélanges. La température est maintenue constante au voisinage de 650 °C avant d'être élevée jusqu'à la valeur maximale d'environ 1300 °C.

Les verres (amorphes) sont des états solides métastables mais on peut néanmoins comprendre quelques principes simples du comportement du mélange par l'étude de solides cristallisés, stables thermodynamiquement.

2.6. - D'après l'allure du diagramme binaire, que peut-on dire de la miscibilité de SiO_2 et de B_2O_3 à l'état solide ?

2.7. - Qu'appelle-t-on variétés allotropiques d'un solide ?

2.8. - Indiquer la nature physico-chimique et le nombre de phase(s) des zones numérotées ① à ④ sur le diagramme d'équilibre binaire liquide-solide silice-oxyde de bore (document 3, page précédente). On pourra faire abstraction des changements de variétés allotropiques.

2.9. - Pour une composition typique de verre borosilicaté, à partir de quelle température obtient-on la fusion complète d'après le diagramme binaire ? Commenter, à la lumière du diagramme, la température utilisée dans le four.

2.10. - On envisage la fusion de 80 kg de mélange borosilicaté pour une composition massique typique de 10 % en B_2O_3. Quelle est la masse des différents constituants dans chaque phase lors du maintien de la température à 650 °C ?

2.11. - Donner l'allure de l'analyse thermique d'un verre borosilicaté typique sans tenir compte des changements de variété allotropique de la silice. On justifiera cette allure par l'analyse des degrés de liberté du système.

2.12. - Pourquoi doit-on refroidir très rapidement le liquide si on veut obtenir un verre amorphe ?

3. - Le bore en chimie organique

Le bore trouve deux applications notoires en chimie organique : l'hydroboration *via* le borane et la réduction *via* le tétrahydruroborate de sodium ou d'autres réactifs analogues. Ces deux réactifs sont obtenus à partir de l'acide borique H_3BO_3. D'autres composés à base de bore sont utilisés en chimie organométallique comme par exemple pour le couplage de Suzuki (document 8, page 13).

Document 4 – Synthèses de réactifs à base de bore pour la chimie organique

Synthèse du tétrahydruroborate de sodium :

$H_3BO_3 + 3\ CH_3OH \leftrightarrows B(OCH_3)_3 + 3\ H_2O$ dans H_2SO_4 concentré

$B(OCH_3)_3 + NaH \leftrightarrows NaBH_4 + 3\ NaOCH_3$

N.B. En présence d'acide sulfurique, l'acide borique se déshydrate selon le bilan suivant :

$H_3BO_3 \leftrightarrows B(O)OH + H_2O$

Synthèse du diborane :

$2\ H_3BO_3 + 6\ NaH \leftrightarrows 6\ NaOH + B_2H_6$

3.1. - Le triméthylborate $B(OCH_3)_3$ rentre dans la catégorie des esters de borate (esters inorganiques) dont la structure semble pourtant assez éloignée des esters organiques issus des acides carboxyliques. Comment peut-on justifier cette appellation d'esters ?

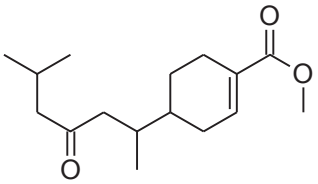
3.2. - Proposer une formule de Lewis de l'acide métaborique B(O)OH.

3.3. - Sachant que l'acide sulfurique intervient de façon catalytique dans la formation de l'acide métaborique, proposer un mécanisme pour sa formation à partir de H_3BO_3.

3.4. - Montrer à l'aide d'un mécanisme que le rôle de l'acide sulfurique dans la synthèse de l'ester de borate est très différent de celui de l'acide nécessaire à une estérification impliquant un acide carboxylique et le méthanol.

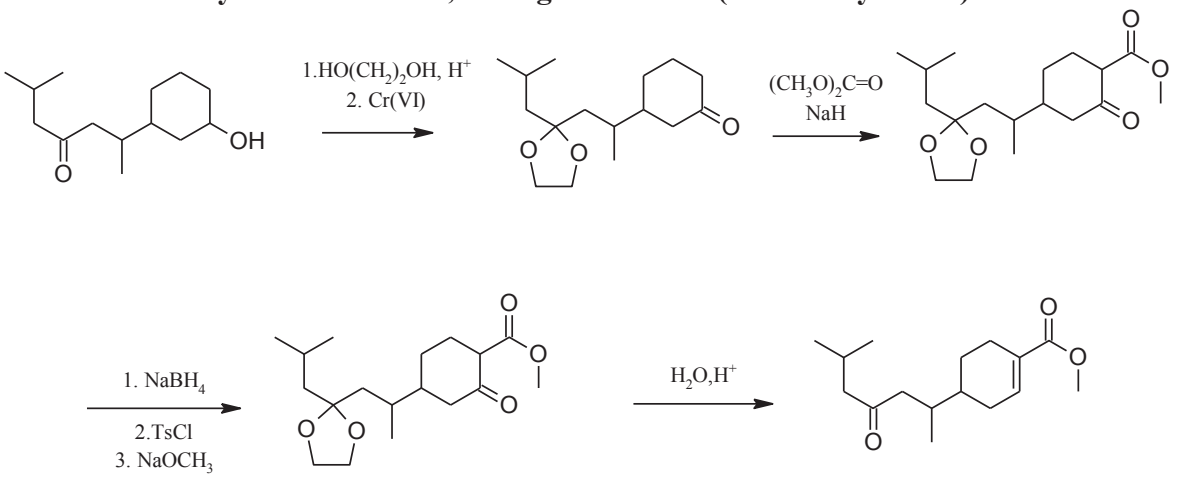
3.5. - Donner la polarisation de la liaison B–H et justifier le caractère réducteur des composés comportant cette liaison.

Document 5 – Le bore dans les synthèses de la juvabione

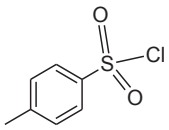


Juvabione

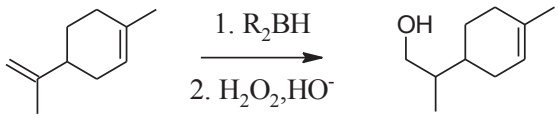
Synthèse de Finici, D'Angelo et Noiré (fin de la synthèse)



Ts−Cl :



Synthèse de Pawson, Cheung, Gurbaxani et Saucy (extrait)



3.6. - Donner le bilan de la réaction faisant intervenir $NaBH_4$ dans la synthèse de la juvabione par Finici *et al*. en précisant les conditions opératoires.

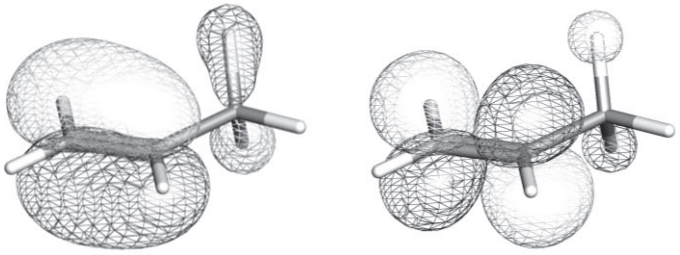
3.7. - Identifier le rôle des différentes étapes de la synthèse de Finici *et al*. et préciser l'intérêt du passage par l'hétérocycle à 5 chaînons qui est détruit dans la dernière étape.

3.8. - Proposer un mécanisme pour la réaction impliquant $(CH_3O)_2C=O$, NaH et conduisant à l'ester. On pourra analyser la polarité de la liaison C=O.

3.9. - L'extrait de la synthèse de la juvabione par Pawson *et al*. propose l'utilisation d'un hydrure de bore R_2BH qui permet une action analogue à B_2H_6 en améliorant la sélectivité. Indiquer le bilan de la réaction de B_2H_6 sur le propène et celui de la réaction ultérieure avec H_2O_2 en milieu basique.

Document 6 – Orbitales frontalières de quelques composés organiques

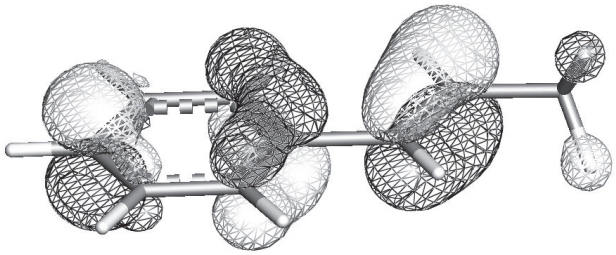
Propène :



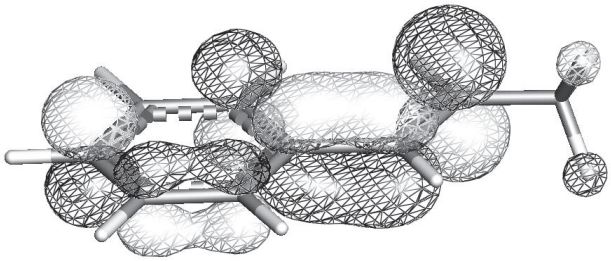
HO BV

1-phénylpropène :

HO :



BV :



Calculs par la méthode de Fenske-Hall *via* le logiciel Jimp2

3.10. - La réaction de B_2H_6 sur le propène est-elle compatible avec un contrôle orbitalaire ?

3.11. - Estimer l'encombrement d'un groupe phényle par rapport à celui d'un groupe méthyle dans l'approche du réactif boré sur le 1-phénylpropène.

3.12. - La réaction de B_2H_6 sur le 1-phénylpropène en présence d'un solvant basique (pyridine) suivie d'une oxydation donne majoritairement le 1-phénylpropan-1-ol.
Peut-on dire que la réaction est compatible avec un contrôle stérique ? avec un contrôle orbitalaire ?

3.13. - Les charges partielles calculées sur les carbones du 1-phénylpropène sont de $-0{,}06.e$ sur le C n°1 et $0{,}047.e$ sur le C n°2 ; la réaction du réactif boré sur l'alcène peut-elle être commandée par l'électrostatique (contrôle de charge) ?

3.14. - A partir des considérations de contrôle de réaction du réactif boré sur un alcène, justifier la sélectivité observée dans la synthèse de Pawson *et al*.

Le mécanisme de l'hydroboration du 2,3-diméthylbut-2-ène a été étudié par Pasto *et al*. dans le tétrahydrofurane (THF). Dans ce solvant, B_2H_6 se dissocie très rapidement et totalement pour former une entité stable (adduit) associant BH_3 et le THF, noté $BH_3{\cdot}THF$.

Le mécanisme suivant a été proposé :

$$BH_3{\cdot}THF \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} BH_3 + THF$$

$$BH_3 + Me_2C{=}CMe_2 \xrightarrow{k_2} \text{produits}$$

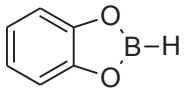
3.15. - Indiquer la nature de l'interaction entre BH_3 et le THF.

3.16. - Expliquer pourquoi BH_3 est une espèce très réactive.

3.17. - Exprimer la loi de vitesse de consommation de l'alcène à partir du mécanisme.

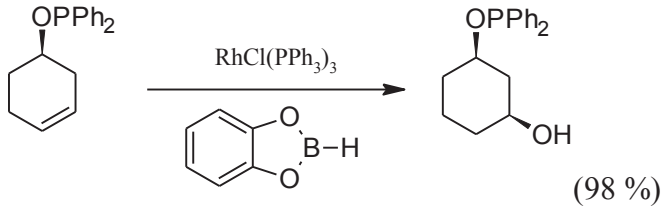
3.18. - On observe expérimentalement une loi de vitesse d'ordre partiel 1 pour l'adduit $BH_3{\cdot}THF$ et pour l'alcène. Proposer une explication à la différence observée entre ces résultats expérimentaux et la théorie à l'aide de la notion de contrôle développées dans les questions précédentes.

L'hydroboration peut être catalysée par des complexes de métaux de transition, en particulier par le catalyseur de Wilkinson $RhCl(PPh_3)_3$. On utilise alors, à la place de B_2H_6, des catécholboranes :



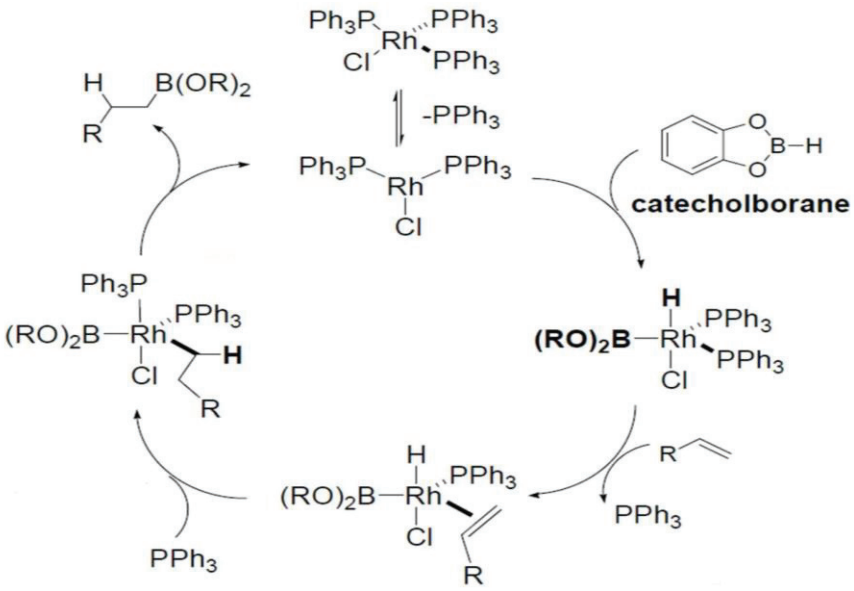
Document 7 – Hydroboration-oxydation catalysée

Exemple de réaction d'hydroboration-oxydation catalysée par $RhCl(PPh_3)_3$:



(98 %)

Mécanisme d'Evans :

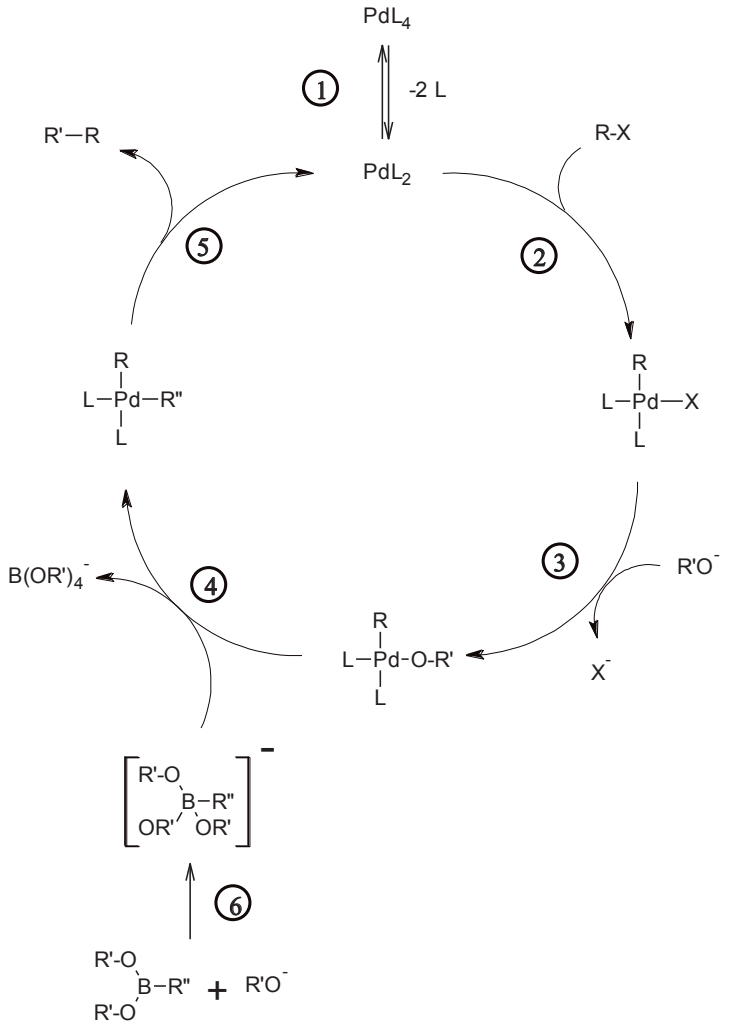


3.19. - Le catalyseur de Wilkinson a été développé à l'origine pour une autre réaction que l'hydroboration. Donner le bilan de cette réaction.

Un autre métal de transition pouvant être envisagé en synergie avec des composés borés est le palladium : la réaction de Suzuki permet la création de liaison C−C.

Document 8 – Réaction de Suzuki

Cycle catalytique :



R = aryle ou vinyle
R' = alkyle
R" = aryle ou vinyle
L = ligand neutre

3.20. - Donner le bilan de la réaction de Suzuki.

3.21. - Identifier les étapes d'élimination réductrice et d'addition oxydante au sein du mécanisme de la réaction de Suzuki. On justifiera soigneusement la réponse.

3.22. - Le bore change-t-il de nombre d'oxydation lors de l'étape de transmétallation (étape ④, transfert de R" du bore au palladium) ?

Le composé $(CH_3O)_2B-Ph$ qu'on peut utiliser dans la réaction de Suzuki peut être obtenu à partir du triméthylborate par la réaction suivante :

$$B(OCH_3)_3 + Ph-Mg-Br \rightarrow (CH_3O)_2B-Ph + CH_3OMgBr\ .$$

3.23. - Indiquer comment le réactif Ph−Mg−Br peut être préparé. On proposera un schéma du montage et on justifiera précisément les conditions opératoires.

3.24. - Compte-tenu de la réaction d'obtention du triméthylborate, proposer un traitement préalable de ce composé avant de le soumettre à l'action de l'organomagnésien.

On a pu constater que le bore donne lieu a des entités très réactives ce qui justifie la faible présence de composés organoborés en milieu naturel. Pourtant, le bore est un oligo-élément indispensable tant aux végétaux qu'aux mammifères (et aux humains en particulier). Il intervient dans le métabolisme de la vitamine D. On le trouve aussi dans les structures osseuses et dans les dents.

3.25. - Par l'examen des réactivités étudiées précédemment, indiquer si le bore qui est transporté dans l'organisme, l'est au sein de composés comportant plutôt des liaisons B−H, B−C ou B−O.

Fin de l'énoncé

IMPRIMERIE NATIONALE – 15 1333 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Titrages et dosages
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tpc