

CHIMIE

Durée 2 heures

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

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.

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, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Ce problème se compose de cinq parties totalement indépendantes qui étudient les propriétés d'espèces chimiques contenant du bore.

Les composés du bore (arabe buraq, persan burah « brillant »), sont connus depuis des milliers d'années. Dans l'Égypte antique, le procédé de momification dépendait du natron, un minéral contenant des borates ainsi que d'autres sels plus communs. Les Chinois utilisaient une glaise de borax depuis – 300 av J.C. et les Romains utilisaient des composés de bore pour la fabrication du verre.

Cet élément ne fut isolé qu'en 1808 par Sir Humphry Davy, Gay-Lussac et le baron Louis Jacques Thénard, qui obtinrent une pureté de 50 %. Ils n'identifièrent toutefois pas la substance comme un élément.

Ce fut Jöns Jacob Berzélius qui en 1824 identifia le bore comme un élément. Le premier échantillon de bore pur fut obtenu par le chimiste américain W. Weintraub en 1909. (source : Wikipédia)

1. L'atome de bore

1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental.

1.2. Combien possède-t-il d'électron de valence. En déduire la valence de l'atome de bore.

1.3. Quels sont les nombres d'oxydation minimum et maximum de l'élément bore.

1.4. L'élément bore se trouve principalement sous forme de deux isotopes ^{10}B et ^{11}B . Le ^{10}B a la propriété de capter les neutrons et d'où son utilisation dans les centrales nucléaires.

1.4.1. Que signifient les nombres 10 et 11 ?

1.4.2. À l'aide des données fournies en fin de problème, calculer la proportion naturelle des deux isotopes.

2. Propriétés acido-basiques

- 2.1. Donner la représentation de Lewis de l'acide borique H_3BO_3 et de l'ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$.
- 2.2. Proposer une représentation tridimensionnelle de ces deux espèces et nommer leur géométrie d'après la méthode VSEPR.
- 2.3. À l'état naturel, le bore est souvent présent sous forme de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.
 - 2.3.1. Écrire l'équation bilan de la réaction de dissolution du borax dans l'eau.
 - 2.3.2. L'ion obtenu réagit totalement et rapidement avec l'eau pour donner de l'acide borique et sa base conjuguée l'ion borate. Écrire l'équation bilan de cette réaction.
 - 2.3.3. Quel est le pH d'une solution de borax.
 - 2.3.4. Comment appelle-t-on une telle solution ? Citer deux propriétés intéressantes et une application pratique de telles solutions.
- 2.4. L'acide borique possède des propriétés antiseptiques. Il est utilisé en mélange avec sa base conjuguée dans des solutions oculaires. Certaines solutions commerciales sont constituées d'un mélange de 1,20g d'acide borique et de 0,800g de borate de sodium dans 100mL d'eau.
 - 2.4.1. Calculer les concentrations molaires de H_3BO_3 et de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ dans ces solutions.
 - 2.4.2. On souhaite préparer une telle solution. On dispose de borax solide, d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ ; \text{Cl}^-$) à $c_A = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{OH}^-$) à $c_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer comment préparer cette solution en précisant la masse de borax et le volume de solution à prélever, ainsi que la verrerie utilisée.

3. Production industrielle du bore solide

Une méthode possible de production du bore est celle dite de Moissan, du nom du chimiste français qui a développé cette synthèse lui permettant d'obtenir des quantités de bore de l'ordre du kg avec une pureté de 90 %. Elle se déroule vers 1000°C par action du magnésium liquide sur le trioxyde de dibore B_2O_3 liquide, on obtient de l'oxyde de magnésium MgO solide et du bore solide.

- 3.1. Écrire l'équation bilan de la réaction.
- 3.2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 25°C . Commenter la valeur obtenue.
- 3.3. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 25°C . Commenter la valeur obtenue.
- 3.4. Du point de vue thermodynamique, indiquer s'il faut réaliser cette synthèse à haute ou basse température ; à haute ou basse pression. Justifier qualitativement la réponse.
- 3.5. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 1000°C .
- 3.6. Calculer la constante thermodynamique K° de la réaction à 1000°C .
- 3.7. La production de bore par ce procédé est de 10 t/an. Calculer la masse annuelle de magnésium utilisée par cette filière de production du bore.

4. Propriétés oxydo-réductrices

Le tétrahydruoborate de sodium NaBH_4 est un solide, réactif courant de chimie organique.

4.1. Quelle transformation de fonctions chimiques est-il capable de réaliser ?

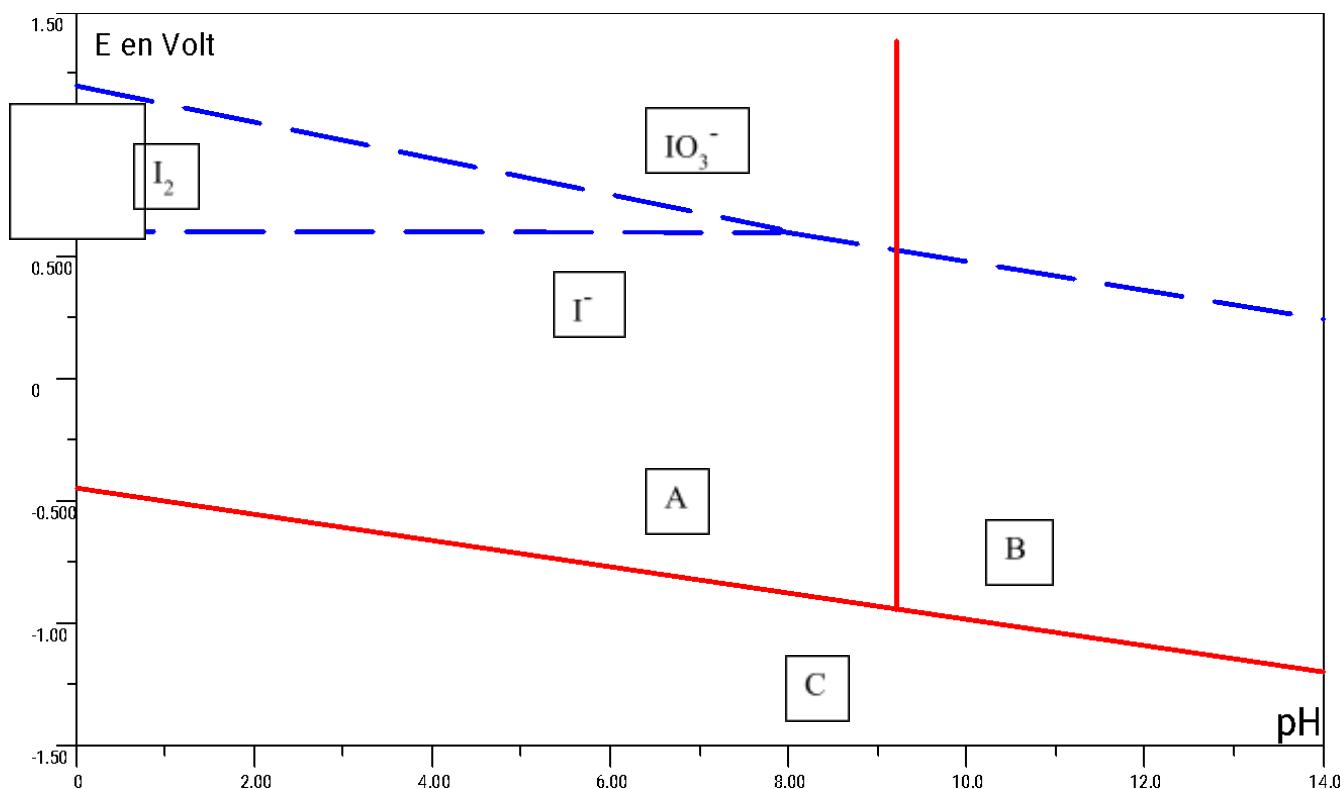
4.2. On souhaite vérifier la pureté d'un échantillon de NaBH_4 . Pour cela on réalise le dosage en retour de NaBH_4 , suivant le mode opératoire ci-dessous :

1^{ère} étape : Dans un bécher de 250 mL, on introduit 2,14 g d'iodate de potassium KIO_3 et 80 mL de soude ($\text{Na}^+ ; \text{OH}^-$) à la concentration de $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$, on met la solution sous agitation. On ajoute ensuite 0,220g de NaBH_4 et on laisse sous agitation pendant 10 min.

2^{ème} étape : On transvase cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On prélève 10,0 mL de cette solution que l'on introduit dans un bécher. On ajoute 50 mL d'eau distillée et 1,00 g d'iodure de potassium KI. Quand l'iodure de potassium est entièrement dissous, on acidifie lentement le mélange avec une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à un pH de 1. La solution devient brune.

3^{ème} étape : On dose le mélange obtenu avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence, repérée par la décoloration de la solution, est obtenue pour un volume versé de 16,3 mL.

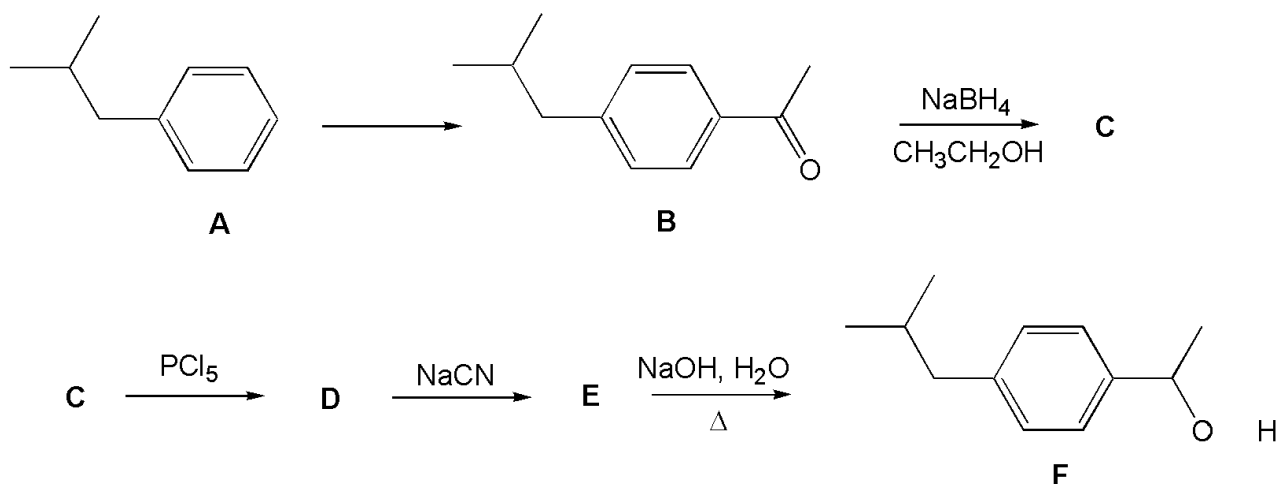
On donne les diagrammes E-pH de l'iode (en traits pointillés) et des espèces du bore (en traits pleins).



- 4.2.1. Dans les trois espèces chimiques suivantes, H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et BH_4^- , le nombre d'oxydation du bore est de +III et celui de l'oxygène est de -II. Calculer le nombre d'oxydation de l'hydrogène dans ces trois espèces chimiques.
- 4.2.2. Indiquer à quels domaines A, B et C appartiennent les trois espèces précédentes. Justifier succinctement.
- 4.2.3. À l'aide du diagramme E-pH, expliquer qualitativement ce qu'il se passe lors de la 1^{ère} étape. Écrire ensuite l'équation bilan de la réaction qui se produit lors de cette étape.
- 4.2.4. Cette réaction étant totale, montrer que les ions iodate sont introduits en excès.
- 4.2.5. Lors de l'acidification (2^{ème} étape), expliquer qualitativement ce qu'il se passe à l'aide du diagramme E-pH. Écrire l'équation bilan de la réaction. Comment nomme-t-on ce type de réaction ?
- 4.2.6. Cette réaction étant totale et les ions iodure étant introduits en excès, exprimer la quantité de diiode formé, $n(\text{I}_2)$, en fonction de la quantité d'iodate restant à l'issue de la 1^{ère} étape, $n(\text{IO}_3^-)$ restant.
- 4.2.7. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage (3^{ème} étape).
- 4.2.8. Calculer la quantité de matière (exprimée en moles) de BH_4^- . En déduire la pureté du produit.

5. Utilisation du bore en chimie organique – Synthèse de l'ibuprofène

L'ibuprofène **F** est un anti-inflammatoire présent dans de nombreux médicaments. On se propose d'étudier une de ses nombreuses synthèses.



- 5.1. Seul le stéréoisomère S de l'ibuprofène **F** a une activité médicamenteuse. Le représenter en justifiant.
- 5.2. Calculer le nombre d'insaturation de l'ibuprofène **F**.

- 5.3. Donner le nom de l'espèce de départ **A** d'après la nomenclature UICPA (IUPAC en anglais).
- 5.4. Proposer un ensemble de réactifs permettant de synthétiser **B** à partir de **A**.
- 5.5. Donner le nom et le type de la réaction correspondant au passage de **A** à **B**. Justifier rapidement sa régiosélectivité.
- 5.6. Écrire la formule topologique de **C**.
- 5.7. Proposer un mécanisme pour le passage de **B** à **C**.
- 5.8. Écrire la formule topologique de **D**.
- 5.9. Écrire la formule de Lewis de l'ion cyanure CN^- .
- 5.10. Écrire la formule topologique de **E**.
- 5.11. Proposer un mécanisme dont vous justifierez le choix pour le passage de **D** à **E**.

Données :

Numéros atomiques :

$Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{B}) = 5$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$; $Z(\text{O}) = 8$

Masses molaires (g.mol^{-1}) :

$M(\text{H}) = 1,00$; $M(\text{B}) = 10,81$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{Na}) = 23,0$; $M(\text{Mg}) = 24,3$; $M(\text{K}) = 39,1$;

$M(\text{I}) = 126,9$.

$M(^{10}\text{B}) = 10,01$; $M(^{11}\text{B}) = 11,01$

Grandeurs thermodynamiques à 25°C :

	$\text{B}_2\text{O}_{3(\ell)}$	$\text{Mg}_{(\ell)}$	$\text{B}_{(\text{s})}$	$\text{MgO}_{(\text{s})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1251	9	0	-602
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	84	42	5,9	27

Constante d'acidité à 25°C :

$\text{pK}_a(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-) = 9,2$

Potentiel redox à 25°C :

$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54\text{V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,08\text{V}$

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