

CCINP PC 2020 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](http://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Synthèse de la (+)-synargentolide B

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.

A.I Présentation de la (+)-synargentolide B

La (+)-synargentolide B, figure 1, isolée de plantes d'Afrique du Sud, présente un fragment de type δ -lactone α, β -insaturée que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels. Elle possède des propriétés pharmacologiques des plus intéressantes (antitumoral, antibactérien, retardateur de croissance...). Afin d'établir sans ambiguïté sa stéréochimie, différents stéréoisomères ont été synthétisés. Leurs propriétés physico-chimiques ont pu être ainsi comparées à celle de l'espèce isolée. Ce problème a pour but d'étudier certaines de ces synthèses.

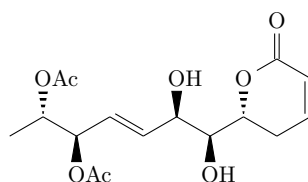


FIGURE 1 – (+)-synargentolide B ; Ac = CH₃CO

Q.1. Quelle propriété physique présente la (+)-synargentolide B ? Pourquoi la (+)-synargentolide B présente-t-elle cette propriété ?

Solution : La molécule (+) est dextrogyre, c'est à dire qu'elle fait tourner dans le sens horaire le plan de polarisation de la lumière pour un observateur face au rayon.

La molécule présente cette propriété car elle est chirale, c'est à dire non superposable à son miroir dans un miroir plan. C'est la conséquence de la présence de carbones asymétriques.

Les différentes synthèses, publiées à ce jour et dont s'inspire ce problème, ont été menées à partir d'espèces chimiques telles que l'acide (S)-lactique ou acide (2S)-2-hydroxypropanoïque (présent dans le lait, le vin et certains fruits et légumes ainsi que dans les muscles après un effort physique) ou l'acide (2S,3S)-tartrique (préparé pour la première fois par Louis Pasteur, dans le cadre de son doctorat, à partir du sel double de tartrate isolé des jus de fermentation de raisin) ou encore le D-mannitol (édulcorant naturel présent dans les algues marines) représentés figure 2 :

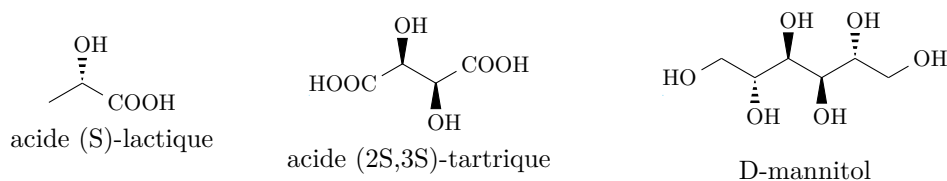


FIGURE 2

Q.2. Expliquer pourquoi les synthèses publiées à ce jour sont menées à partir de ces différentes espèces chimiques.

Solution : La synthèse d'une espèce énantiopure est difficile. Elle peut se faire par :

- synthèse asymétrique à l'aide d'un catalyseur chiral
- dédoublement du racémique

Mais le plus simple consiste à utiliser des réactifs qui possèdent les carbones asymétriques avec la bonne configuration. Pour cela on utilise des molécules naturelles énantiopures.

A.II Étude du ribose

Document 1 - Les oses

Les glycosides constituent une grande famille de molécules du vivant. Ce sont des biopolymères composés d'enchaînements de monosaccharides ou "sucres" liés par une liaison glycosidique. Selon la longueur de la chaîne constituée, on les nomme disaccharide (deux unités), oligosaccharides (quelques unités) ou encore polysaccharides (avec des masses molaires pouvant largement dépasser le million de g/mol).

Le ribose, représenté figure 3, est un aldopentose (pentose du type aldose), c'est-à-dire un ose, monomère de glucide, constitué d'une chaîne de 5 atomes de carbone ainsi que d'une fonction aldéhyde. Le ribose joue un rôle important pour les êtres vivants en tant que composant de l'ARN (acide ribonucléique) ou de l'ATP (adénosine triphosphate), du NADH (forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide), et de diverses autres molécules importantes dans les processus métaboliques. En solution aqueuse légèrement acidifiée, la forme linéaire acyclique est minoritaire (< 1%), l'isomère prédominant étant le β -D-ribofuranose (58,5%), forme cyclique à 6 atomes représentée ci-après en projection de Haworth. À noter qu'il existe d'autres isomères cycliques tels que les ribofuranoses α et β :

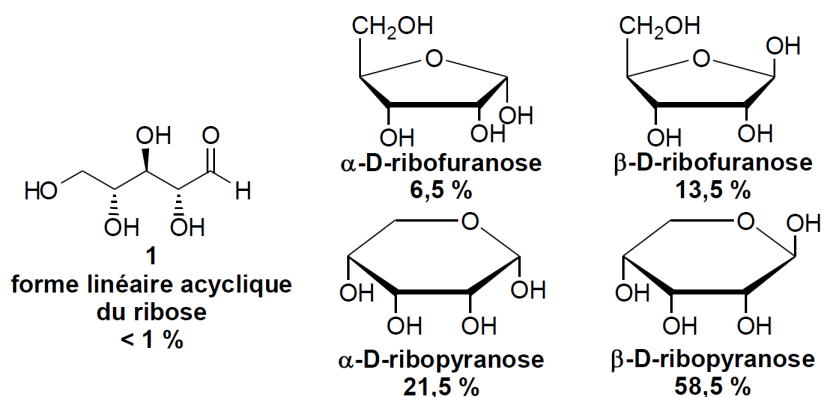


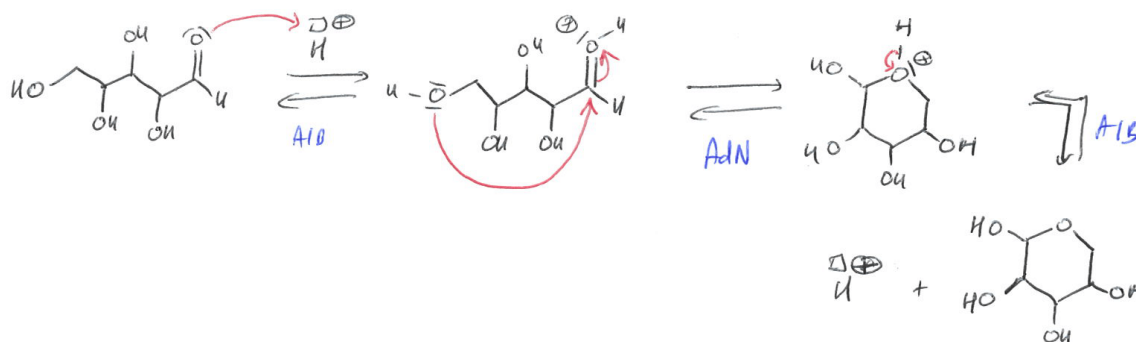
FIGURE 3

Q.3. Déterminer le descripteur stéréochimique de chacun des centres stéréogènes de la forme linéaire acyclique du ribose **1**. Nommer cette forme en nomenclature systématique.

Solution : D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog. Et il faut faire l'arbre et le classement. Les trois carbones sont R. La molécule est le (2R,3R,4R)-2,3,4,5-tétrahydroxypentanal.

Q.4. Nommer la réaction qui est à l'origine de la formation en solution aqueuse acidifiée, à partir de la forme linéaire acyclique **1**, des formes cycliques de type ribofuranose et ribopyranose. Proposer un mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'une de ces formes cycliques.

Solution : C'est une réaction d'hémiacétalisation (intramoléculaire).



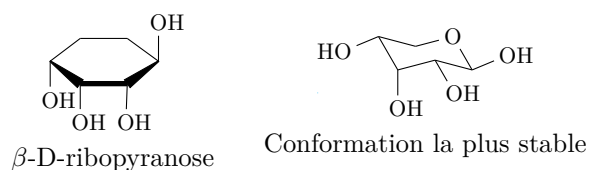
Mécanisme de l'hémiacétalisation du glucose

Rapport du jury

Dans le meilleur des cas, la réaction d'hémiacétalisation est confondue avec l'acétalisation. Certains candidats écrivent un mécanisme en milieu basique, l'absence de flèches d'équilibre pour cette réaction renversable étant sanctionnée.

Q.5. Préciser la relation de stéréochimie liant l' α -D-ribofuranose et le β -D-ribofuranose. Représenter en perspective le stéréoisomère de conformation le plus stable du β -D-ribofuranose. Justifier sa stabilité.

Solution : Les deux ribofuranose ont 4 carbones asymétriques, mais ils ne diffèrent que d'un seul, ce sont donc des diastéréoisomères.



C'est la conformation chaise avec le maximum de substituants -OH en position équatoriale (3 pour un en axial) qui est la plus stable.

Q.6. Quelle grandeur physique permet de suivre la transformation de l' α -D-ribofuranose en β -D-ribofuranose ? Relier cette grandeur physique à l'avancement chimique volumique de la transformation de l' α -D-ribofuranose en α -D-ribofuranose.

Solution : On peut suivre l'angle du pouvoir rotatoire α à l'aide d'un polarimètre.

La loi de Biot donne :

$$\alpha = [\alpha]_{0,\alpha} l (C_0 - x) + [\alpha]_{0,\beta} l x$$

A.III Synthèse du synthon 7 - Transformation du ribose

La synthèse de la (+)-synargentolide B ou de l'un de ses stéréoisomères débute par la préparation du composé **3**, à partir d'un mélange d' α -D-ribofuranose et de β -D-ribofuranose, selon la séquence réactionnelle suivante (figure 4) :

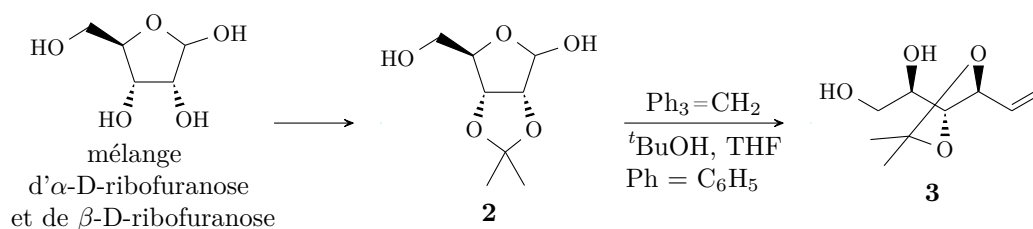
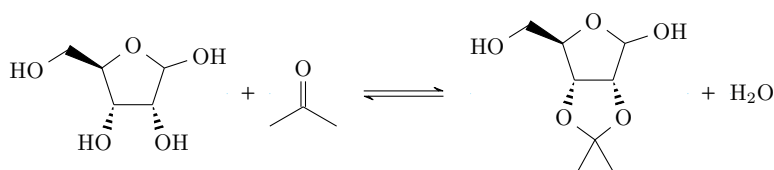


FIGURE 4

Q.7. Nommer la réaction conduisant à la formation de l'acétonide **2** et écrire son équation. Proposer, à partir des informations fournies dans le tableau 1, des conditions opératoires (réactifs, solvant, précurseur de catalyseur éventuel...) permettant de réaliser la transformation conduisant à l'acétonide **2** à partir du mélange de ribofuranose.

Solution : C'est une réaction d'acétalisation.



Équation-bilan de la réaction d'acétalisation

Pour réaliser cette acétalisation, il faut faire réagir le mélange de ribofuranose avec :

- de la propanone qui est réactif et peut jouer le rôle de solvant
- de l'APTS pour la catalyse acide.

	Masse molaire (g/mol)	Densité à 20°C	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Ribofuranose	150	0.83	99	331
Propanone	58	0.78	-95	56
2,2-diméthoxypropane	104	0.85	-47	83
HCl 12 mol/L		1.19	-26	48
APTS (*)	172	1.24	103	140
Eau	18	1	0	100
Benzène	78	0.88	5.5	80
Dichlorométhane	85	1.33	-95	40

(*) APTS : acide para-toluènesulfonique $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$

TABLEAU 1

Les diagrammes isobares d'équilibre liquide – vapeur eau-benzène et eau-dichlorométhane présentent un point hétéroazéotrope dont la composition, exprimée en fraction massique en eau, et la température d'ébullition T_H sont données dans le tableau 2 :

Hétéroazéotrope	Fraction massique en eau	T_H
Eau-dichlorométhane	1%	38°C
Eau-benzène	9%	69°C

TABLEAU 2

Q.8. Nommer et expliquer l'intérêt du dispositif expérimental permettant d'optimiser usuellement la formation d'un composé tel que l'acétonide **2**. Ce dispositif peut-il être utilisé pour la transformation étudiée ? Argumenter votre réponse et conclure.

Solution : Cette réaction n'est pas favorable thermodynamiquement ($K^\circ \approx 1$), il est nécessaire de réaliser un déplacement de l'équilibre. Pour cela, on utilise un montage Dean-Stark. On retire l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Pour cela, on ajoute un solvant non miscible à l'eau qui réalise un hétéroazéotrope avec l'eau et on évacue en continu la vapeur de composition hétéroazéotropique.

Le solvant organique à utiliser doit respecter deux conditions :

- réaliser un hétéroazéotrope avec l'eau à une température plus élevée que les réactifs
- être moins dense que l'eau

On peut déjà exclure le dichlorométhane qui est plus dense que l'eau.

A priori le benzène semble convenir car il fait un hétéroazéotrope assez riche en eau et est moins dense que l'eau. Cependant, la température de l'hétéroazéotrope (69°C) est supérieure à la température d'ébullition de la propanone (réactif, 56°C). C'est donc la propanone qui va s'évaporer en premier et non l'hétéroazéotrope.

Par ailleurs, le benzène est extrêmement toxique et interdit des laboratoires.

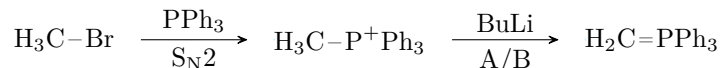
En conclusion, le montage Dean Stark n'est pas utilisable pour cette réaction. La seule façon de déplacer l'équilibre, est d'ajouter un excès de propanone afin de déplacer l'équilibre dans le sens direct.

Q.9. Expliquer pourquoi la transformation de l'acétonide **2** en composé **3** est possible. (HP) Proposer une suite de transformations permettant de préparer $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ à partir de tout réactif organique ou inorganique de votre choix.

Solution : C'est une réaction de Wittig (HP).

La réaction est possible car **2** est en équilibre avec sa forme ouverte linéaire qui contient un aldéhyde. L'aldéhyde peut alors réagir avec $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ pour former **3**.

(HP) Préparation d'un réactif de Wittig :



Le composé **3** est ensuite traité par du periodate de sodium NaIO_4 dans un mélange eau-THF, puis par NaBH_4 dans le méthanol pour obtenir **4**. Ce dernier composé est alors transformé par du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyl ($\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$), appelé aussi chlorure de para-toluènesulfonyl ou chlorure de tosylé noté TsCl , en présence de triéthylamine Et_3N . Le composé **5**, alors isolé, est traité par une solution de tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 dans le THF, puis par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 3 mol/L. On obtient alors le diol **6** qui est transformé en diester **7** (figure 5) :

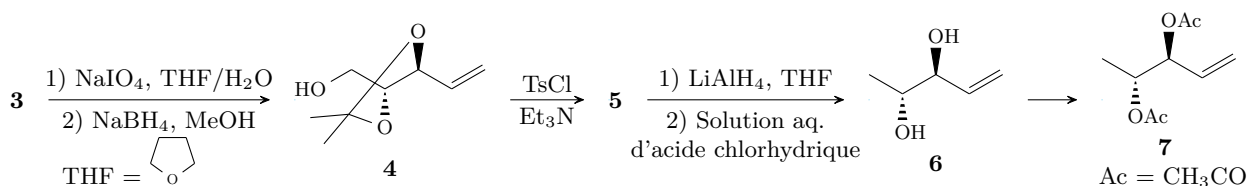
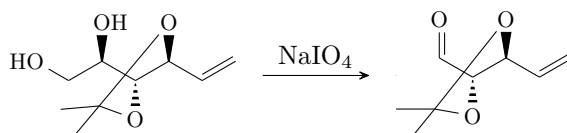


FIGURE 5

Q.10. (HP) Effectuer une représentation spatiale topologique du composé obtenu par action du periodate de sodium NaIO_4 sur **3**. Quel est le rôle du mélange eau-THF ?

Solution : NaIO_4 permet de couper la liaison C-C d'un 1,2-diol, puis de former un groupement carbonyle. Le mélange eau-THF joue le rôle de solvant.

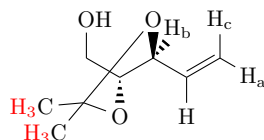


Le spectre RMN ^1H du composé **4** présente, entre autres, les signaux suivants :

- un signal [$\delta = 1.43$ ppm, singulet, 6H] ;
- un signal [$\delta = 5.38$ ppm, doublet de doublets de doublets, 1H].

Q.11. Attribuer, en justifiant leur multiplicité, les signaux observés dans le spectre RMN ^1H du composé **4**. Quelle(s) bande(s) caractéristique(s) peu(ven)t être observée(s) dans le spectre infrarouge du composé **4** ?

Solution :



Le signal à 1,43 ppm correspond aux **6H** des CH_3 qui sont équivalents et n'ont pas de voisins d'où le singulet. Le signal à 5,38 ppm correspond au H de la double liaison qui présente 3 H voisins (H_a , H_b et H_c) d'où le doublet de doublet de doublet. Les valeurs des constantes de couplage indiquent qu'il est possible qu'elles soient assez différentes pour permettre une structure en ddd (0-10 pour HH_a / 6-20 pour HH_b / 12-18 pour HH_c).

En spectroscopie IR, **4** doit présenter une bande caractéristique de la liaison O-H (vers $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), et dans une moindre mesure une bande C=C vers 1600 cm^{-1} .

Lors de la transformation du composé **4** en composé **5**, le protocole opératoire suivant est mis en oeuvre :

À une solution du composé **4** (0,20 g, 1,3 mmol) dans du dichlorométhane CH_2Cl_2 (8 mL) anhydre, additionner de la triéthylamine Et_3N (0,36 mL, 2,53 mmol).

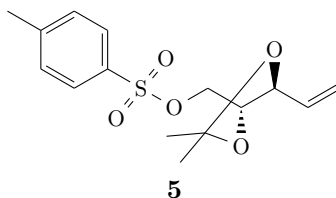
Refroidir cette solution à $0\text{ }^\circ\text{C}$ puis additionner, pendant 30 minutes, du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyl (0,30 g, 1,6 mmol). Agiter, pendant 3 heures, tout en laissant revenir à température ambiante.

Verser une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1 mol/L, 2 mL) et extraire avec du dichlorométhane CH_2Cl_2 technique ($2 \times 15\text{ mL}$). Laver successivement les phases organiques regroupées avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (10 mL) et de l'eau (10 mL). Sécher sur sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 et évaporer, sous pression réduite, le solvant.

Le composé **5** (0,38 g, 1,2 mmol) isolé sous forme d'huile est ensuite purifié par chromatographie séparative sur colonne de silice SiO_2 (éluant éthanoate d'éthyle / hexane, 1 :9).

Q.12. Effectuer une représentation spatiale topologique du composé **5**. Quel est l'intérêt de la transformation du composé **4** en composé **5** ?

Solution :



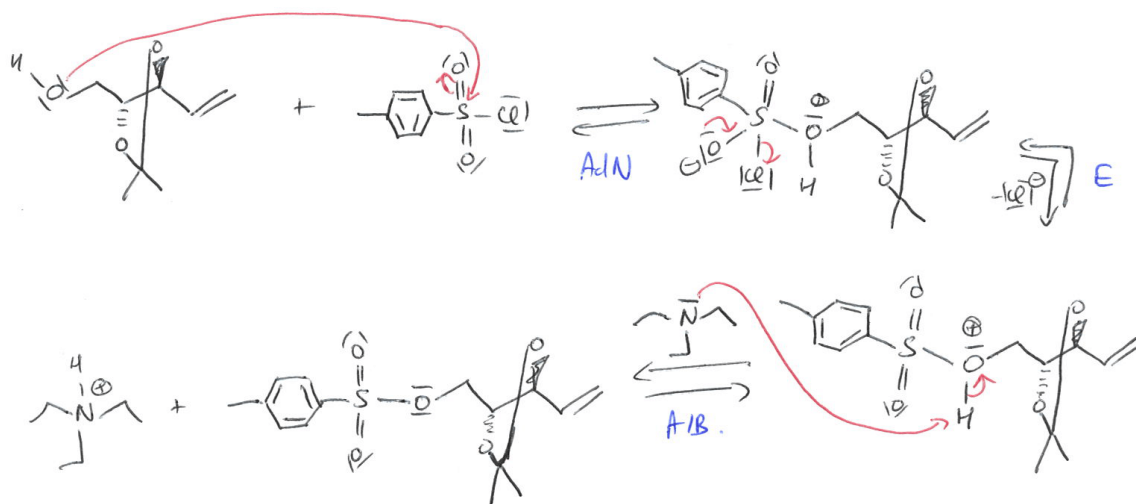
Le passage de **4** à **5** permet d'activer le caractère nucléofuge = rendre meilleur groupe partant, un alcool en un tosylate. C'est donc une activation électrophile de l'alcool.

Rapport du jury

On relève certaines confusions pour l'intérêt de la tosylation d'un alcool, essentiellement entre activation électrophile et protection.

Q.13. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **5** en précisant le rôle de la triéthylamine Et_3N . On suppose que TsCl réagit selon un mécanisme analogue à celui d'un chlorure d'acyle.

Solution :



Mécanisme de la formation de **5**

La triéthylamine Et_3N permet de capter le proton H^+ pour éviter la formation de HCl , un gaz irritant.

Q.14. Analyser, dans le protocole opératoire décrivant l'obtention du composé **5**, les différentes opérations réalisées après les 3 h d'agitation à température ambiante.

Solution :

- On ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour : protoner entièrement Et_3N , qui sera alors soluble en milieu aqueux ; transformer l'excès de TsCl en TsOH .
- On fait deux extractions au dichlorométhane : on extrait le composé **5** et TsOH . Dans la phase aqueuse, il reste Et_3NH^+ , Cl^- .
- Le premier lavage permet transformer TsOH en TsO^- , qui passe alors en phase aqueuse.
- Le deuxième lavage à l'eau permet d'éliminer les dernières traces de TsO^- et des ions $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ qui pourraient être présents dans la phase organique.
- Le séchage avec MgSO_4 permet d'éliminer les traces d'eau de la phase organique.
- On élimine le dichlorométhane à l'aide de l'évaporateur rotatif.

Rapport du jury

La majorité des candidats se contente de recopier la succession des étapes mais sans en expliquer la finalité. Le terme d'extraction ou la notion est rarement explicité. On trouve souvent la notion et/ou le terme de relargage alors qu'il y a des réactions acido-basiques lors du lavage par une solution aqueuse saturée en NaHCO_3 . Tout cela dénote un manque de rigueur et de maîtrise technique...

Q.15. Par analogie avec la chromatographie sur couche mince, expliciter le principe de la chromatographie sur colonne de silice. Quelle est la finalité de ce type de chromatographie ? Pourquoi utiliser un mélange éthanoate d'éthyle/hexane et non pas de l'hexane ou de l'éthanoate d'éthyle pur ?

Solution : La chromatographie sur colonne est basée sur le même principe que la chromatographie sur couche mince. La différence est que sur couche mince, les composés montent verticalement, sur colonne, les composés descendent verticalement.

Le mélange est déposé en haut de la colonne. Un éluant va entraîner vers le bas les composés du mélange. Les composés vont alors être plus ou moins retenus sur la silice, les composés protiques polaires seront davantage retenus par la silice qui est protique, polaire.

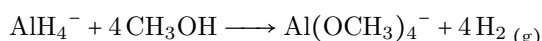
La finalité est de séparer les différentes espèces d'un mélange. Dans le cas du problème, cela permet de purifier **5** en éliminant les impuretés.

Les produits **5** et les impuretés comme **4** sont polaires (présence d'hétéroatomes).

- L'hexane est apolaire. Les composés du mélange vont alors se fixer sur la silice et vont descendre très lentement car ils ont peu d'affinité avec l'éluant.
- L'éthanoate d'éthyle est trop polaire. Les composés vont être entraînés par l'éluant sans pouvoir se fixer sur la silice. La séparation ne va pas s'opérer.
- On utilise un mélange d'éluants afin d'optimiser la polarité du mélange pour réaliser la séparation.

Q.16. Pourquoi, lors du passage du composé **5** au composé **6**, l'action de LiAlH_4 se fait-elle dans le THF ? Pourrait-elle se faire dans le méthanol comme lors de l'utilisation de NaBH_4 ? Expliciter l'enchaînement des transformations se produisant lors du passage du composé **5** au composé **6**.

Solution : LiAlH_4 est, en plus d'un réducteur puissant, une base très forte, ce qui nécessite alors un milieu aprotique, d'où le choix du THF. Avec le méthanol, on ferait une réaction acide-base.



L'action de LiAlH_4 permet de transformer $\text{R}-\text{OTs}$ en $\text{R}-\text{H}$ selon un mécanisme de substitution nucléophile. La deuxième étape est une déprotection de la fonction acétal.

Q.17. Pourrait-on transformer le diol **6** en diester **7** avec de l'acide éthanóique ? Argumenter votre réponse. Proposer, en cas de réponse négative, des conditions opératoires pour réaliser cette transformation.

Solution : L'estérification des deux fonctions alcools avec un acide carboxylique (ici CH_3COOH), n'est pas souhaitable. En effet comme, la réaction n'est pas totale, il faut déplacer l'équilibre. Pour cela, il faudrait un excès de CH_3COOH . Cela peut poser problème avec la double liaison $\text{C}=\text{C}$ qui pourrait se protoner (car CH_3COOH libère des H^+) puis réagir avec une fonction alcool.

Il vaut mieux utiliser CH_3COCl (2 équivalents) en présence de triéthylamine ($\text{Et}_3\text{N} > 2$ équivalents) pour éviter la formation de $\text{HCl}_{(\text{g})}$.

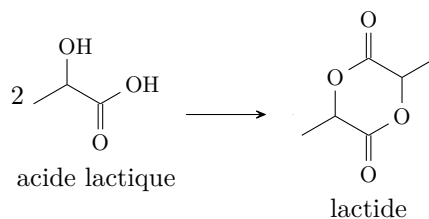
Rapport du jury

Peu de candidats perçoivent la nécessité d'utiliser des conditions autres qu'en milieu acide pour cette double estérification vis-à-vis de la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ susceptible d'être transformée dans ces conditions.

La formation d'un stéréoisomère du composé **6** a été réalisée à partir du (S)-lactate d'éthyle, préparé à partir de l'acide (S)-lactique. Par chauffage et en présence de traces d'acide, l'acide (S)-lactique forme un lactide, de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Le spectre infrarouge de ce lactide ne présente pas de bandes au-delà de $3\,100\text{ cm}^{-1}$. Son spectre RMN ^1H présente deux massifs, un doublet peu déblindé d'intensité relative 3 et un quadruplet plus fortement déblindé d'intensité relative 1.

Q.18. Proposer une structure plane du lactide en accord avec les données spectrales et en prenant soin de les analyser. Dénombrer les stéréoisomères de configuration possibles du lactide.

Solution : L'acide lactique peut se cycliser par double estérification :



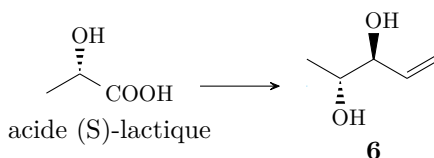
La formule brute est cohérente avec la molécule proposée, et l'absence de bande au delà de 3100 cm^{-1} , donc de liaison O-H est aussi cohérent.

Pour ce qui est de la RMN, on a une symétrie dans la molécule, donc les deux H seuls sont équivalents, de même que les deux CH_3 . On a bien un rapport 3 entre les deux intensités. De plus, le pic d'intensité relative 1 a bien 3 voisins (le CH_3), alors que l'autre n'a bien qu'un seul voisin (le H).

Il y a deux carbones asymétriques, mais il y a un plan de symétrie, donc il n'y a finalement que 3 stéréoisomères.

Q.19. Proposer une suite de transformations mettant en jeu, entre autres, une synthèse magnésienne et conduisant à la formation d'un stéréoisomère du composé **6** à partir de l'acide (S)-lactique. Seules la nature et la finalité des transformations sont attendues ainsi que la structure de l'organomagnésien pour la formation duquel les conditions opératoires (choix des réactifs, solvant, précautions expérimentales particulières...) seront détaillées.

Solution : On doit passer de :



Il faut réduire l'acide carboxylique en aldéhyde pour ensuite faire réagir un organomagnésien.

1. Protéger l'alcool avec par exemple un dérivé silylé : Me_3SiCl , pyridine
2. Transformer l'acide carboxylique en ester (afin de le réduire) : MeOH, APTS, Dean-Stark
3. Réduction de l'ester en alcool : LiAlH_4 puis hydrolyse
4. Oxydation de l'alcool crée en aldéhyde : réactif de Dess-Martin
5. Réaction de l'aldéhyde avec l'organomagnésien $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Mg}-\text{Br}$ (puis hydrolyse)
6. Déprotection de l'alcool.

— réactifs : bromoéthène et magnésium solide

— solvant : aprotique et base de Lewis comme diéthyléther ou THF

— précautions :

— milieu anhydre (verrerie sèche, solvant anhydre, garde à CaCl_2)

— ajout lent de RBr via ampoule de coulée pour éviter la duplication de Wurtz et limiter l'exothermicité de la réaction

— réfrigérant pour condenser les vapeurs de solvant

— pas de chauffage mais bain de glace à proximité en cas d'emballement de la réaction

Rapport du jury

Les étapes de protections nécessaires sont rarement mentionnées par les candidats pour cette dernière séquence réactionnelle.

A.IV Formation d'acide polylactique

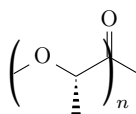
L'acide (S)-lactique polymérise facilement pour donner l'acide polylactique ou PLA, un matériau biodégradable mais de faible ductilité, ce qui limite ses applications. L'adjonction d'additifs plastifiants limite ses avantages écologiques. Un autre mode de formation du PLA utilise le lactide. On obtient alors un polymère de masse moléculaire plus élevée, dont les propriétés physiques sont les suivantes :

- température de transition vitreuse : 60°C ;
- température de fusion : 150°C.

Q.20. Représenter l'unité de répétition du PLA. Quel est l'avantage de réaliser la formation du PLA à partir du lactide au lieu de l'acide (S)-lactique ? (HP) Décrire les différents états physiques du PLA en fonction de la température.

Solution : Un alcool et un acide carboxylique peuvent réagir afin de former un ester.

Le motif est le suivant :



A.V Synthèse du synthon 9 - Formation d'alcool homoallylique

L'autre partie de la synthèse se fait à partir d'un stéréoisomère du composé **4** représenté à la figure 6. Le stéréoisomère, noté **4bis** et représenté figure 6, est traité par un complexe de trioxyde de chrome CrO_3 et de pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ dans le dichlorométhane pour obtenir le composé **8**. Le spectre infrarouge de **8** présente, entre autres, une bande vers 1720 cm^{-1} et, son spectre RMN ^1H , un signal vers 10 ppm, d'intensité relative 1. Le composé **8** est ensuite transformé, à l'aide d'une solution d'allyltributylstannane dans le dichlorométhane et en présence de quantités catalytiques de (R)-Binol et de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$, pour former le composé **9**. Ce dernier est ensuite transformé en composé **10** :

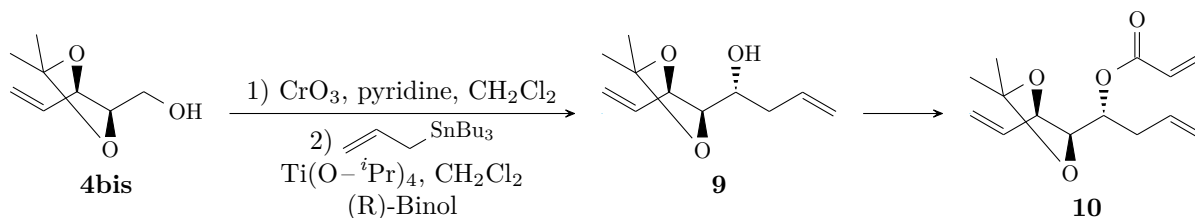
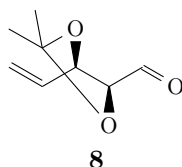


FIGURE 6

Q.21. Représenter le composé **8** formé à partir du composé **4bis** par action du complexe de trioxyde de chrome et de pyridine. Quelle est la nature de cette transformation ?

Solution : La première étape est une oxydation contrôlée. On transforme l'alcool en aldéhyde.



Q.22. Quel composé, de réactivité analogue à celle de l'allyltributylstannane $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SnBu}_3$, aurait-il été possible d'utiliser pour la transformation du composé **8** en composé **9** ? Quel serait le principal inconvénient de son utilisation pour la formation du composé **9** ? Quel est le rôle du (R)-Binol, représenté figure 7 (les traits en gras représentant des liaisons en avant du plan de représentation), dans la formation du composé **9** ?

Solution : Le stannane a une réactivité d'organomagnésien.

L'organomagnésien ne permet pas la synthèse asymétrique que réalise l'ensemble des réactifs de l'étape 2). On obtiendrait un mélange de deux diastéréoisomères **9** (avec OH devant et derrière).

Le (R)-Binol est un ligand chiral qui va réaliser un complexe avec $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$. Ceci va créer un environnement chiral permettant une addition stéréosélective de l'organostannane sur **8**.

Remarque

Malgré son absence de carbone asymétrique, le Binol est bien chiral.

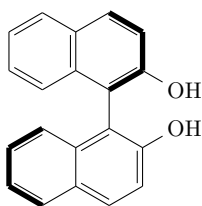


FIGURE 7 – Formule topologique du (R)-Binol

A.VI Couplage de deux synthons

Q.23. (HP) Nommer la transformation qui permet de former, à partir du composé **10**, le cycle de la (+)-synargentolide B. Quel est son élément « moteur » ? Représenter la structure plane du produit présentant également un cycle à 6 atomes pouvant se former lors de cette transformation.

Solution : C'est une métathèse.

Il y a formation d'éthène gazeux qui s'échappe du milieu réactionnel ce qui déplace l'équilibre dans le sens du produit souhaité.

Cependant, comme on a 3 alcènes dans notre molécule, une métathèse parasite peut aussi se faire.

Les auteurs ont montré que ce produit secondaire ne se forme pas et que la transformation envisagée pour la formation du cycle de la (+)-synargentolide B pouvait être réalisée à partir du composé **7bis**, énantiomère de **7** et du composé **10** représentés figure 8 :

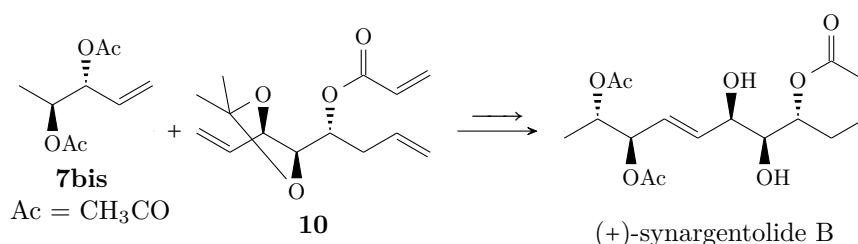


FIGURE 8

Q.24. (HP) Proposer une suite de transformations conduisant à la formation de la (+)-synargentolide B à partir des composés **7bis** et **10**. Commenter.

Solution :

1. Double métathèse : permet de fermer le cycle de **10**, et d'attacher les deux morceaux de **10** et **7bis**.
2. Déprotection du diol par hydrolyse acide douce (afin de ne pas hydrolyser les esters).

B Le tétrahydruoborate de sodium NaBH_4

B.I Présentation du bore et du NaBH_4

Le bore, élément de la 2e période et de la 13e 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 tétrahydruoborate de sodium 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 H^- mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs à combustion.

Q.1. Écrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore.

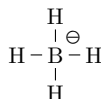
Solution :

Par le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, la configuration électronique du bore à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^1$.

Les orbitales de valence sont la $2s$ ($n = 2$ et $l = 0$) et la $2p$ ($n = 2$ et $l = 1$).

Q.2. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydruoborate BH_4^- et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydrure ».

Solution :



D'après la théorie VSEPR, la géométrie autour du bore est tétraédrique.

Vu que $\chi(\text{B}) < \chi(\text{H})$, c'est l'hydrogène qui porte la charge δ^- , donc ce composé est un donneur d'hydrure H^- .

B.II Pouvoir énergétique du dihydrogène

Document 2 - 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 combustible ou comme carburant dans des moteurs thermiques. Sa combustion ne génère que de l'eau. Son énergie massique de combustion dans l'air est supérieure à 100 MJ/kg. 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.

Q.3. Rappeler le principe d'une électrolyse. Schématiser le dispositif expérimental légendé d'une cellule d'électrolyse et indiquer le sens de circulation des porteurs de charge lors de son fonctionnement.

Solution : Lors d'une électrolyse, l'expérimentateur apporte de l'énergie pour forcer une réaction se faire.

Cf cours pour le schéma de l'électrolyse.

Rapport du jury

On note des schémas incomplets, sans générateurs, sans sens de circulation des porteurs de charge en solution. Le plus souvent, le montage permettant d'accéder aux courbes $i - E$ est représenté.

Q.4. Proposer, en argumentant votre réponse, parmi les solutions données ci-après, celle(s) permettant de réaliser l'électrolyse de l'eau sur électrode de platine :

1. solution aqueuse d'acide sulfurique, H_2SO_4 diacide dont les deux acidités seront supposées fortes dans l'eau ;
2. eau désionisée ;
3. solution aqueuse d'acide chlorhydrique, HCl acide fort dans l'eau.

On suppose que les activités des différentes espèces électrochimiques actives sont égales à 1.

Solution : Le problème qui va se poser est une éventuelle réactivité des autres molécules du système autre que l'eau.

Nous procéderons à chaque fois sur les potentiels en oxydation et en réduction. L'électrolyse se fait entre l'oxydant le plus haut en potentiel et le réducteur le plus bas en potentiel.

1. eau avec acide sulfurique.

Oxydation :

- de l'eau avec le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E = E^\circ + \eta_a = 1.53 \text{ V}$
- de SO_4^{2-} avec le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$: $E = E^\circ + \eta_a = 2.06 \text{ V}$

Pas de problème de ce côté, c'est bien l'eau qui va réagir.

Réduction :

- de l'eau avec le couple H^+/H_2 : $E = E^\circ + \eta_c = -0.1 \text{ V}$

On a pas d'autre possibilité en réduction.

C'est bien l'eau qui a chaque fois va s'oxyder et se réduire, l'électrolyse de l'eau est possible dans cette solution.

2. La solution étant désionisée, alors elle n'est pas conductrice, donc l'électrolyse ne peut pas s'effectuer.
3. Eau + acide chlorhydrique :

Oxydation :

- de l'eau avec le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E = E^\circ + \eta_a = 1.53 \text{ V}$
- de Cl^- avec le couple Cl_2/Cl^- : $E = E^\circ + \eta_a = 1.46 \text{ V}$

Ici c'est le chlore qui va s'oxyder avant l'eau, donc l'électrolyse de l'eau n'est pas possible avec cette solution.

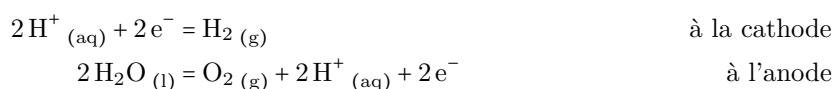
Rapport du jury

La plupart des candidats exclut l'eau désionisée, sans toujours correctement justifier ou alors en prétextant la nécessité d'avoir des protons pour former le dihydrogène !

Une approche plus quantitative, à l'aide de courbes i - E est rarement envisagée : de nombreux candidats se contentent d'une analyse très partielle des potentiels standard.

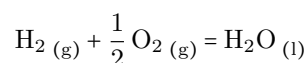
- Q.5.** Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, en fonction de(s) la solution(s) retenue(s) et en ne prenant en compte que les espèces majoritaires.

Solution :



- Q.6.** Déterminer, à 298 K, la valeur de l'énergie massique de combustion du dihydrogène dans l'air à partir des données tabulées. Confronter votre résultat aux informations fournies dans le document de présentation du stockage de l'énergie.

Solution : La réaction de combustion du dihydrogène dans l'air est la réaction inverse d'électrolyse de l'eau :



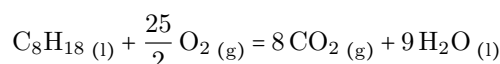
On a, par la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -240 \text{ kJ/mol}$

Donc l'énergie massique libérée est : $E = -\frac{\Delta_r H^\circ}{M(\text{H}_2)} = 120 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} = 120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

L'ordre de grandeur est bon, mais il y a tout de même une différence.

Q.7. Vérifier, en développant un raisonnement quantitatif, s'il y a bien « équivalence entre 1,0 kg de dihydrogène et 2,8 kg d'essence ». À quel volume d'essence cela correspond-il ? L'essence est assimilée à de l'octane liquide $\text{C}_8\text{H}_{18(l)}$.

Solution : La réaction de combustion de l'octane est :



Par la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = 8 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + 9 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18(l)}) = -5050 \text{ kJ/mol}$

Ainsi, $E = -\frac{\Delta_r H^\circ}{M(\text{C}_8\text{H}_{18})} = 44.3 \text{ kJ/g}$ donc 44.3 MJ/kg .

Ainsi, pour libérer la même énergie, il nous faut 2.3 fois plus d'essence. Les valeurs sont proches mais assez différentes, cela vient du fait que l'on a modélisé l'essence par de l'octane.

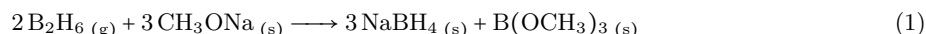
2.8 kg d'essence correspond à $V = \frac{m}{\rho} = 3.9 \text{ L}$.

B.III Formation et structure de NaBH_4 solide

Document 3 - Voies de synthèse du tétrahydroborate de sodium

De nombreuses voies de synthèse du tétrahydroborate de sodium NaBH_4 ont été explorées.

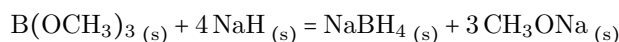
C'est actuellement la transformation qui se produit entre le triméthoxyborane $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ solide et l'hydruide de sodium NaH solide à haute température, qui permet de produire du NaBH_4 à l'échelle industrielle. Le méthanolate de sodium CH_3ONa solide, également produit lors de cette transformation, peut être recyclé par traitement avec du diborane B_2H_6 gazeux, selon une transformation exothermique modélisée par la réaction (1) :



La transformation (1) est une alternative industrielle, intéressante, à la formation du NaBH_4 . De nouvelles voies de synthèse sont aujourd'hui étudiées. Elles ont pour principal objectif de recycler le métaborate de sodium NaBO_2 , produit d'hydrolyse du NaBH_4 . Cependant, aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité industrielle suffisante.

Q.8. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique du triméthoxyborane $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ solide avec l'hydruide de sodium NaH solide. Commenter pourquoi cette réaction de formation de NaBH_4 ne serait pas, au niveau industriel, la plus intéressante.

Solution :



Une réaction entre espèces solides n'est pas pratique à réaliser industriellement. Il faut broyer finement les solides et mélanger l'ensemble afin de permettre la réaction.

Rapport du jury

Là encore, les équations de réaction doivent présenter des nombres stœchiométriques ajustés et faire apparaître les états physiques bien utiles pour la discussion suivante, cette réaction ayant lieu entre solides présente certainement des problèmes d'homogénéité du milieu.

Q.9. Déterminer la valeur de la variance d'un système physico-chimique qui, après transformation modélisée par la réaction (1), a atteint un état d'équilibre. Conclure.

Solution :

- $X : T, P$, et 4 constituants : $X = 6$
- $Y : 1$ équilibre, 1 phase gazeuse, 3 phases solides (car 3 solides) : $Y = 5$
- $V = X - Y = 1$

La variance vaut 1. Il suffit de fixer un seul paramètre intensif (comme T ou P) afin que l'état d'équilibre soit parfaitement défini.

Q.10. Prévoir le signe de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). Comment peut-on optimiser cette réaction ? Justifier votre réponse à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

Solution : Il y a consommation d'espèces gazeuses, donc le désordre diminue, donc $\Delta_r S^\circ < 0$.

— *Influence de la pression :*

Partons d'un état d'équilibre $Q_r = K^\circ$. Si on augmente P de manière isotherme, alors $Q_r = \frac{(P^\circ)^2}{P^2}$ diminue. Vu que l'augmentation de pression est isotherme, et que K° ne dépend que de T , alors K° est inchangée.

Alors $Q_r < K^\circ$, donc $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) < 0$, donc la réaction se fait dans le sens direct ($\Delta_r G d\xi = -T \delta S_{\text{créé}} \leq 0$).

Ainsi, il faut travailler à haute pression pour optimiser la synthèse.

— *Influence de la température :*

Dans le document 3, il est mentionné que la réaction est exothermique, donc $\Delta_r H^\circ < 0$.

Ainsi, par la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$. Ainsi, une augmentation de T diminue K° , donc la réaction est favorable à basse température.

Le tétrahydruborate de sodium NaBH_4 solide cristallise selon une structure de type NaCl, les anions constituant un réseau de type cubique faces centrées et les cations occupant l'ensemble des sites interstitiels octaédriques de ce réseau. Le paramètre de maille a vaut 0,610 nm. Des valeurs de rayons covalents et ioniques sont fournies dans les données.

Q.11. Représenter, dans une maille conventionnelle cubique, les positions des centres des anions tétrahydruborate BH_4^- . Établir la relation de « non-contact » entre ces anions. Conclure.

Solution : Cf cours pour la maille CFC.

La relation de non-contact se réalise sur la diagonale d'une face : $a\sqrt{2} \geq 4r$, il faut donc que $r \leq 0.216$ nm.

Q.12. Indiquer la position des centres des sites interstitiels octaédriques occupés par les cations sodium Na^+ . Établir la relation de « contact » entre les cations sodium Na^+ et les anions tétrahydruborate BH_4^- . En déduire une valeur du rayon de l'anion tétrahydruborate BH_4^- .

Solution : Les ions Na^+ sont dans les sites octaédriques, c'est-à-dire au milieu des arêtes et au centre du cube. Le contact anion/cation se fait sur une arête : $a = 2(r(\text{Na}^+) + r(\text{BH}_4^-))$, on trouve alors $r(\text{BH}_4^-) = 0.205$ nm (ce qui est en accord avec la question précédente).

Q.13. Comparer cette valeur à celles pouvant être calculées à partir des données fournies. Conclure quant à la nature de la liaison B–H dans l'anion tétrahydruborate.

Solution : D'après le modèle VSEPR, l'ion a une géométrie tétraédrique, on l'assimile ainsi à une sphère. Le rayon de l'ion est égal au rayon du bore + 2 fois le rayon d'un hydrogène : $r(\text{BH}_4^-) = r(\text{B}) + 2 \times r(\text{H})$.

— Si la liaison B–H est purement covalente, on obtient $r(\text{BH}_4^-) = 0.160$ nm

— Si la liaison B–H est purement ionique, on obtient $r(\text{BH}_4^-) = 0.350 \text{ nm}$.

La longueur expérimentale du rayon de BH_4^- est intermédiaire entre les deux valeurs mais davantage proche de la valeur avec une liaison purement covalente.

La liaison B–H est donc covalente avec un léger caractère ionique. Ce qui est en accord avec la faible différence d'électronégativité entre B et H.

B.IV Capacité de stockage et décomposition du NaBH_4

Document 4 - 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_4 en ses ions et l'eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse de BH_4^- .

L'augmentation de la capacité de stockage en hydrogène est totalement dépendante de la réaction entre l'eau et le tétrahydruoborate de sodium solide. Ainsi, la réaction entre le NaBH_4 solide et la quantité d'eau nécessaire entraîne la formation de métaborate de sodium NaBO_2 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 du métaborate de sodium anhydre, mais à la formation de borate de sodium hydraté, de formule $\text{NaBO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. 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 $\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Une solution (S), dite « stabilisée », préparée à partir de 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH , à la concentration molaire $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, dans laquelle est ajouté 36 g de NaBH_4 (limite de solubilité à 25°C), a, quant à elle, une capacité de stockage massique en dihydrogène de quelques pourcents en masse.

Q.14. Justifier, en exploitant le diagramme E-pH fourni en annexe, que l'anion BH_4^- est thermodynamiquement instable dans l'eau, et ce quel que soit le pH de la solution aqueuse.

Solution :

Rapport du jury

Le plus souvent l'attribution des différents domaines du diagramme E-pH est faite à partir d'un calcul du nombre d'oxydation du bore qui est faux, cet élément étant au même degré d'oxydation dans les différentes espèces.

Attribuons tout d'abord les domaines A, B et C :

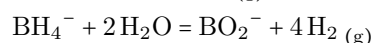
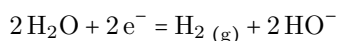
Sachant que l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène, le bore est à chaque fois +IV, mais cet effet est plus faible avec l'hydrogène vu la différence d'électronégativité inférieure.

Ainsi, le domaine C est celui de BH_4^- , A celui de H_3BO_3 et B celui de BO_2^- .

Au-dessus du trait en pointillé c'est le domaine de l'eau. Ainsi, C et l'eau n'ont pas de domaine en commun, peu importe le pH, donc BH_4^- est instable dans l'eau.

Q.15. Écrire l'équation de la réaction de décomposition de l'anion BH_4^- dans une solution aqueuse de pH fixé à 14 et évaluer, à 298 K, sa constante d'équilibre. 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.

Solution :



$$\Delta_r G_{(a)}^\circ = 8FE^\circ(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-)$$

$$\Delta_r G_{(b)}^\circ = -2FE^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2)$$

$$\Delta_r G_{(c)}^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

$$\begin{aligned}
 (c) &= (a) + 4 \times (b) \\
 \Delta_r G_{(c)}^\circ &= \Delta_r G_{(a)}^\circ + 4 \times \Delta_r G_{(b)}^\circ \\
 -RT \ln(10) \log(K^\circ) &= 8\mathcal{F} (E^\circ(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-) - E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2)) \\
 \log(K^\circ) &= \frac{8}{\varepsilon} (E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^\circ(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-)) \\
 &= 55
 \end{aligned}$$

La constante d'équilibre est très grande.

Notons n_0 la quantité de matière de NaBH_4 dans la solution ($n_0 = \frac{m}{M(\text{NaBH}_4)}$).

La masse de dihydrogène contenue dans la solution est $4n_0 M(\text{H}_2) = \frac{4mM(\text{H}_2)}{M(\text{NaBH}_4)} = 7.6 \text{ g}$.

La masse totale du système est :

- La masse de la soude ajoutée : 100 mL donc 100 g
- La masse de NaBH_4 ajoutée : 36

Alors la capacité de stockage massique est : $\frac{7.6}{136} = 5.6\%$.

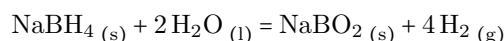
Rapport du jury

Il y a de façon générale une confusion entre demi-équation de couple redox et équation de réaction d'oxydoréduction. Le calcul de la constante d'équilibre de cette réaction d'oxydoréduction est des plus laborieux. Rares sont les étudiants qui se risquent à déterminer la capacité de stockage.

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

Q.16. Écrire l'équation de la réaction de formation de dihydrogène à partir de NaBH_4 solide et de la quantité d'eau nécessaire entraînant la formation, supposée totale, de NaBO_2 solide. Calculer la valeur de la capacité de stockage massique de NaBH_4 solide.

Solution :



Notons n_0 la quantité de matière de NaBH_4 dans la solution.

Il faut alors minimum $2n_0$ d'eau dans la solution pour produire les $4n_0$ de dihydrogène.

On a alors : $\text{capa} = \frac{4n_0 M(\text{H}_2)}{n_0 M(\text{NaBH}_4) + 2n_0 M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{8}{38 + 36} = 11\%$

Q.17. Montrer, sans calculs supplémentaires, que la capacité de stockage massique de NaBH_4 solide diminue s'il y a formation de borate hydraté tel que $\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Solution : L'équation de la réaction devient alors :

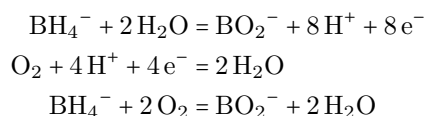


ce qui fait qu'il faut maintenant $6n_0$ d'eau pour avoir encore $4n_0$ de dihydrogène. On augmente le dénominateur de notre calcul précédent, la capacité de stockage massique baisse.

Une solution aqueuse basique ($\text{pH} = 14$) de NaBH_4 peut être utilisée directement comme combustible anodique. Le compartiment anodique est pré-rempli ou alimenté en continu dans une « pile à borohydrure direct $\text{BH}_4^- / \text{O}_2$ ». Ce type de pile a une énergie spécifique théorique, ou énergie massique théorique, inférieure à celle de la pile à combustible H_2 / O_2 , 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.

Q.18. Calculer, à 298 K et à pH = 14, la valeur de la force électromotrice de la pile à borohydrure direct $\text{BH}_4^- / \text{O}_2$. En déduire la valeur de l'énergie spécifique théorique de la pile à borohydrure direct à cette température. On assimile, pour ce calcul, la masse de la pile à celle du combustible utilisé uniquement et on suppose un fonctionnement de la pile en mode générateur, dans les conditions standard.

Solution :



Par la relation de Nernst :

$$E_C = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \varepsilon pH \text{ et } E_A = E^\circ(\text{BO}_2^- / \text{BH}_4^-) - \varepsilon pH$$

$$\text{Alors } e = E_C - E_A = 1.64 \text{ V.}$$

On a $W_m \left(= \frac{U \times I \times \Delta t}{m} \right) = \frac{Qe}{m}$ avec Q la charge totale qui traverse la pile, e la tension (force électromotrice), et m la masse de NaBH_4 .

$$W_m = \frac{Qe}{m} = \frac{n_e \mathcal{F} e}{m} = \frac{8n_{\text{NaBH}_4} \mathcal{F} e}{m} = \frac{8\mathcal{F} e}{M(\text{NaBH}_4)} = 33 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

C'est cohérent car inférieur à ce que l'on a trouvé dans le document 2 avec le dihydrogène pur.

B.V Étude cinétique de la composition de NaBH_4 dans l'eau

La cinétique de décomposition dans l'eau des anions borohydrure BH_4^- suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k_{obs} qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ supposée fixée dans les conditions de l'expérience. L'évolution de $\log k_{obs}$ en fonction du pH est représentée ci-dessous (figure 9), k_{obs} étant exprimée en s^{-1} .

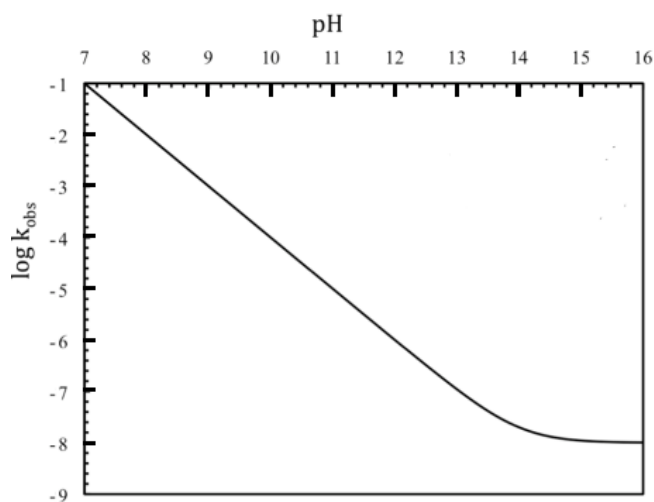


FIGURE 9

Q.19. Proposer, à l'aide de la courbe représentée figure 9, une valeur pour l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ selon les domaines de pH que l'on précisera.

Solution : Il y a deux domaines affines : pour $\text{pH} < 13$ et pour $\text{pH} > 15$.

On rappelle que $k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$ avec α l'ordre partiel par rapport à H_3O^+ .

— pour $\text{pH} < 13$:

La pente de la droite vaut -1, donc $\log k_{\text{obs}} = -\text{pH} + C \Leftrightarrow k_{\text{obs}} = 10^C \times [\text{H}_3\text{O}^+]^1$ soit un ordre partiel de 1 vis-à-vis de H_3O^+ .

— pour $\text{pH} > 15$: k_{obs} est indépendant du pH, ce qui n'est possible que si l'ordre partiel par rapport à H_3O^+ vaut zéro.

Rapport du jury

L'ordre 1 est le plus souvent reconnu dans la première partie de courbe mais l'ordre zéro surprend dans la seconde partie. Les étudiants proposent par conséquent plus volontiers l'ordre 2 sans réelle justification !

Q.20. Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps t . Quelle est la valeur du temps de demi-réaction pour $\text{pH} = 7$ d'une part et pour $\text{pH} = 14$ d'autre part ? Conclure.

Solution :

$$v = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{BH}_4^-]$$

$$\Leftrightarrow [\text{BH}_4^-](t) = [\text{BH}_4^-]_0 \exp(-k_{\text{obs}}t)$$

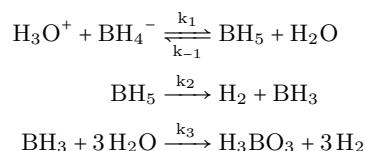
Le temps de demi-réaction est alors après calcul : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{obs}}}$.

— pour $\text{pH} = 7$, on lit $\log k_{\text{obs}} = -1$, donc $t_{1/2} = 6.9$ s

— pour $\text{pH} = 14$, on lit $\log k_{\text{obs}} = -7.5$, donc $t_{1/2} = 254$ j

Si on souhaite utiliser BH_4^- en milieu aqueux, il faut se placer à pH très basique pour éviter sa décomposition.

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de NaBH_4 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_{-1} et k_3 .

Q.21. Établir la loi de vitesse d'apparition de H_3BO_3 à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à BH_5 et BH_3 . Commenter.

Solution : AEQS sur BH_3 : $\frac{d[\text{BH}_3]}{dt} = 0 = v_2 - v_3$ donc $v_2 = v_3$

AEQS sur BH_5 : $\frac{d[\text{BH}_5]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$ donc $v_1 = v_{-1} + v_2$.

$$v_1 = v_{-1} + v_2$$

$$k_1[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-] = k_{-1}[\text{BH}_5] + k_2[\text{BH}_5]$$

$$v = v_3 = v_2 = k_2[\text{BH}_5]$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-]$$

On a alors $k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{H}_3\text{O}^+]$. Ce mécanisme rend compte des constations expérimentales (ordre 1 vis-à-vis de BH_4^- et ordre 1 vis-à-vis de H_3O^+) uniquement pour $\text{pH} < 13$.
Ce mécanisme n'est donc pas le bon.

Rapport du jury

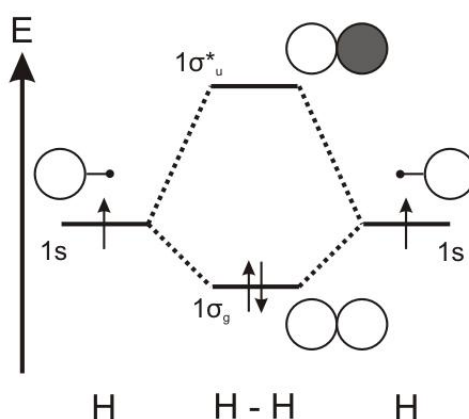
L'application de l'AEQS est généralement faite avec succès. Toutefois, peu de candidats aboutissent dans les calculs menant à la détermination de la loi de vitesse à partir de ce mécanisme simplifié. La discussion qui doit alors suivre sur la validité de ce mécanisme ne peut être menée à bien.

B.VI Structure de BH_5

On envisage, dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel BH_5 , la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de 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. Différentes informations sur des orbitales atomiques (OA) et moléculaires (OM) sont fournies dans les données.

Q.22. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM du dihydrogène H_2 . Préciser la symétrie σ ou π et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.

Solution : C'est le cours :



Les deux sont σ : celle de plus basse énergie est liante, l'autre est antiliante.

Q.23. Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment H_4 est constitué de 3 niveaux d'énergie, dont l'un est dégénéré. Attribuer, à chacune des OM du fragment H_4 représentées dans les données, un niveau d'énergie.

Solution : Les niveaux φ_2 et φ_3 sont identiques à une rotation d'un quart de tour autour de l'axe (Oz) près : ils ont donc la même énergie, on a alors un niveau dégénéré.

L'orbitale φ_1 est totalement liante, c'est donc l'orbitale de plus basse énergie, donc -16.6 eV.

Au contraire, l'orbitale φ_4 est fortement antiliante, c'est donc l'orbitale de plus haute énergie : -9.6 eV.

Q.24. Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment H_4 . Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des 4 OM de BH_4^- , dans la géométrie plan-carrée, de plus faibles valeurs d'énergie.

Solution : Les opérations de symétrie laissant la molécule BH_4 plan-carré inchangé sont : symétrie par rapport

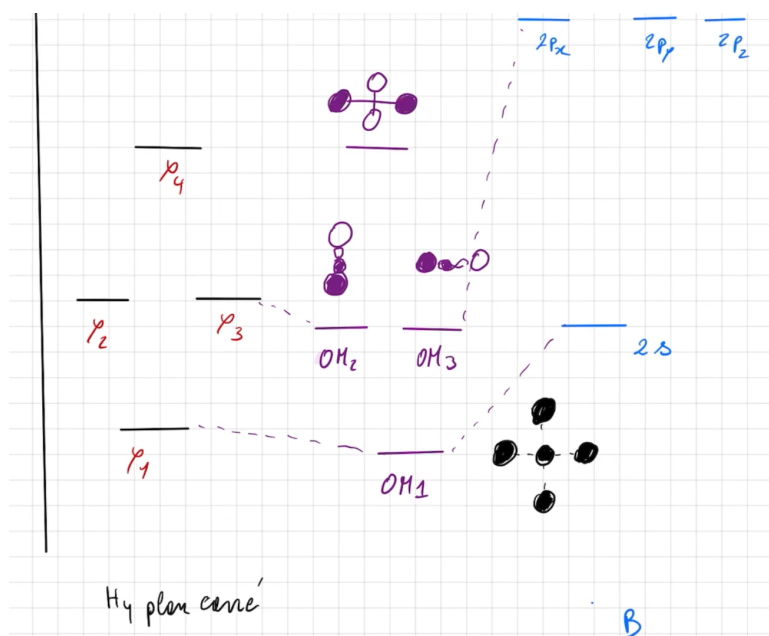
au plan (Oxz), (Oxy), (Oyz) et rotation d'un quart de tour autour de l'axe (Oz), rotation d'un demi-tour autour de l'axe (Oz).

Le tableau de symétrie est le suivant (on note S pour symétrique et AS pour antisymétrique) :

	2s	2p _x	2p _y	2p _z	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
plan (Oxz)	S	S	A	S	S	A	S	S
plan (Oyz)	S	A	S	S	S	S	A	S
plan (Oxy)	S	S	S	A	S	S	S	S
rotation 1/4 (Oz)	S			S	S			A

On aura donc interaction entre :

- la 2s du bore et φ_1 ;
- la 2p_y du bore et φ_2 ;
- la 2p_x du bore et φ_3 .



Rapport du jury

C'est souvent la dernière question traitée du sujet mais rarement de façon complète ou juste. Une analyse supplémentaire des différentes symétries est nécessaire pour en déduire les différentes interactions possibles entre orbitales de fragment. La représentation des OM lorsqu'elle est réalisée est le plus souvent faite avec succès.

On s'accorde sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale frontalière HO (haute occupée) permet de prévoir la géométrie d'un édifice. Le diagramme d'énergie, présenté figure 10, montre l'évolution des énergies des seules OM occupées dans la géométrie plan-carrée précédemment étudiée pour l'un des diagrammes et dans la géométrie déterminée en question Q.2 pour l'autre diagramme.

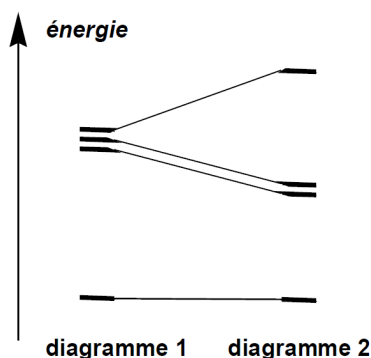


FIGURE 10

Q.25. Attribuer chacun de ces diagrammes d'énergie à une géométrie possible de BH_4^- . Y-a-t-il accord entre le modèle VSEPR et celui des OM ? Justifier.

Solution : La géométrie plan carré dispose de deux niveaux d'énergie dégénéré, donc c'est le diagramme 2 qui représente la géométrie plan carré.

Le diagramme 1 est alors celui de la géométrie tétraédrique.

Vu que l'on a que les orbitales occupées, on remarque que la HO du diagramme 1 est plus basse en énergie que celle du diagramme 2, donc c'est la géométrie tétraédrique qui est adoptée. Il y a alors accord avec le modèle VSEPR.

Q.26. En déduire, à partir de cette étude orbitale et des différentes données fournies en fin de sujet, une(des) structure(s) possible(s) de l'espèce chimique BH_5 .

Cette question demande de l'initiative de la part du candidat. La démarche et les pistes de recherche doivent être consignées ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour élaborer un raisonnement, explorer éventuellement différentes pistes et valider le résultat.

Solution : La démarche est de construire le diagramme orbitalaire de BH_4 tétraédrique.

En s'intéressant aux HO (qui sont 3 dégénérées), on remarque que l'on aura un plus fort recouvrement avec le bore si l'approche se fait selon l'un des axes (x,y ou z, peu importe, c'est symétrique).

La conformation adoptée est alors une bipyramidale triangulaire.