

X Chimie PC 2002 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Hérault (ENS Cachan) ; il a été relu par Thomas Tétart (ENS Cachan) et Mickaël Profeta (ENS Cachan).

Cette épreuve, trop longue pour être intégralement traitée durant le temps imparti, se compose de deux parties indépendantes.

La première partie, de chimie générale, est consacrée à l'étude du silicium et de ses dérivés. Dans un premier temps, on étudie les propriétés structurales du silicium et de la silice par l'intermédiaire de questions classiques de cristallographie et de quelques questions qualitatives. Dans un deuxième temps, on s'intéresse à l'étude thermodynamique de la métallurgie du silicium. On utilise le diagramme d'Ellingham du carbone, ainsi que le diagramme de stabilité thermodynamique du système Si-C-O en présence de phase gazeuse de monoxyde et dioxyde de carbone, pour expliquer les conditions industrielles de préparation du silicium. Enfin, dans un troisième temps, on étudie la dissolution du quartz et de la silice amorphe dans les eaux naturelles ; la méthode de la réaction prépondérante et la chimie des solutions en général doivent être bien maîtrisées.

La deuxième partie de l'épreuve est un problème de chimie organique. On réalise la synthèse stéréosélective de la δ -multistriatine. Le sujet est très progressif et la démarche utilisée rend l'épreuve très intéressante. En effet, après une petite étude de la structure de la molécule cible, on réalise une analyse rétrosynthétique très bien guidée par l'énoncé. Enfin, une synthèse totale stéréosélective à partir d'un énantiomère de l'acide tartrique est proposée. Le problème aborde de nombreux points du programme de chimie organique des classes préparatoires, notamment la réaction de Wittig, l'estérification et surtout la réaction d'acétalisation. Plusieurs spectres RMN sont proposés pour vérifier la validité des structures. D'un très bon niveau général, ce problème de chimie organique est un excellent exercice d'entraînement.

Indications

Premier problème

- I.1.d Pour calculer les rayons des lacunes, écrire les différentes conditions de contact dans la maille.
- I.1.e Lors de l'insertion, le paramètre de maille varie-t-il ?
- I.2.a La multiplicité silicium dans la maille ne varie pas.
- I.2.c En fait, l'atome d'oxygène est légèrement décalé par rapport à l'axe Si-Si.
- II.1.b Deux espèces réagissent selon une réaction thermodynamiquement favorisée si leurs domaines sont disjoints.
- II.1.c L'approximation d'Ellingham n'est valable qu'en dehors des changements d'état.
- II.2.a Les pentes trouvées en utilisant les points géométriques donnés correspondent au rapport du coefficient stœchiométrique de $\text{CO}_{(g)}$ sur celui de $\text{CO}_{2(g)}$.
- II.2.d Quel effet sur la formation du silicium induit-on si l'on est en présence d'un excès de carbone ?
- III.1.a Les équilibres demandés sont les réactions de dissolution de la silice amorphe dans les différentes gammes de pH.
- III.1.b Comparer la cohésion d'une phase cristalline et celle d'une phase amorphe.
- III.2.b La dissolution de l'albite s'obtient à partir des équilibres (5), (6) et (7) afin de former les espèces prépondérantes au pH des eaux naturelles.
- III.2.c La réaction prépondérante fixant le pH de la solution est la réaction acido-basique de H_4SiO_4 sur HCO_3^- .

Second problème

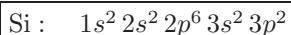
- II.1.b L'hydrolyse des fonctions acétal aboutit à la formation d'un composé non cyclique.
- II.2 Le tétraoxyde d'osmium réalise des dihydroxylations d'alcène.
- II.3 La protection classique des carbonyles est la formation d'acétals cycliques.
- II.4 La réaction de Wittig nécessite un ylure de phosphore et transforme une double liaison $\text{C}=\text{O}$ en double liaison $\text{C}=\text{C}$.
- III.1 A-t-on contrôlé la stéréochimie lors des réactions précédentes ?
- III.4.a On réalise une substitution nucléophile.
- III.4.c Que se passe-t-il au niveau des fonctions ester en solution aqueuse ?
- III.5.a Le composé **I** est un époxyde.
- III.6.c Quelle réaction non souhaitée peut se produire avec l'iodure de méthylmagnésium ?
- III.8.b Deux fonctions alcool prises indifféremment parmi trois réagissent.
- III.10.a On passe par l'ion énolate de la pentan-3-one.
- III.11.b On réalise un relargage.

Premier problème

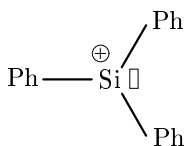
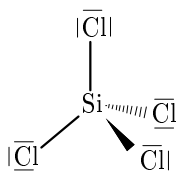
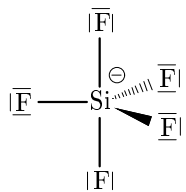
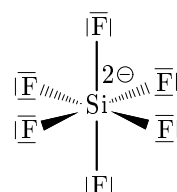
Silicium, silice et silicates

I. Étude structurale

I.1.a Le numéro atomique du silicium est $Z = 14$. Sa configuration électronique à l'état fondamental s'obtient grâce à la règle de remplissage de Klechkowski.

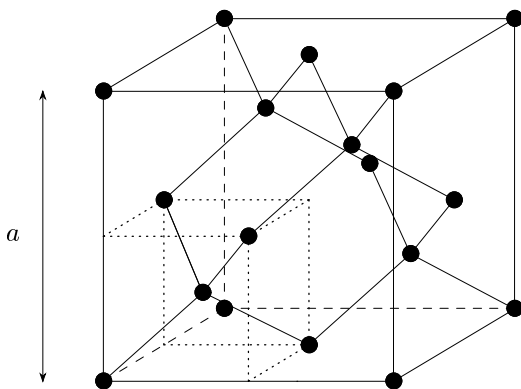


I.1.b On note Ph le groupement phényle. Les formules de Lewis et la géométrie spatiale des composés obtenue par la méthode VSEPR sont :

type AX_3 : trigonale planetype AX_4 : tétraédriquetype AX_5 :
bipyramidale à base triangulairetype AX_6 :
bipyramidale à base carrée

I.1.c Le carbone diamant a une structure cristalline de type diamant D ; c'est donc un réseau cubique faces centrées, dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés. La représentation de la maille de silicium cristallin est donc comme ci-contre.

Il y a huit sites tétraédriques par maille dans un réseau cubique faces centrées. Ils se trouvent au centre des huit petits cubes de côté $a/2$ dont un est représenté sur le dessin précédent. Ici quatre des huit sites sont occupés.



I.1.d La compacité d'un empilement est le rapport du volume effectivement occupé par les atomes de la maille sur le volume total de celle-ci. Pour connaître le volume

des atomes dans la maille, il faut d'abord connaître la multiplicité m de celle-ci. La maille est composée de :

- 8 atomes sur les sommets du cube appartenant chacun à 8 mailles différentes donc comptant pour $\frac{1}{8}$;
- 6 atomes au centre des faces appartenant chacun à 2 mailles différentes donc comptant pour $\frac{1}{2}$;
- 4 atomes dans les sites tétraédriques appartenant en propre à cette maille donc comptant pour 1.

La multiplicité de la maille est donc

$$m = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

La plus petite distance séparant deux atomes de silicium voisin est la demi-diagonale d'un petit cube de côté $a/2$. C'est la distance entre un sommet du cube et un site tétraédrique. Il y a contact entre les deux atomes de silicium, donc

$$\frac{1}{2} \left(\frac{a}{2} \sqrt{3} \right) = 2 r_{\text{Si}} \quad (*)$$

soit
$$a = \frac{8}{\sqrt{3}} r_{\text{Si}} \approx 4,6 r_{\text{Si}}$$

Le volume occupé par les atomes de silicium est $8 \times \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{Si}}^3 \right)$. Le volume total de la maille est a^3 , donc la compacité est

$$c = \frac{8 \times \left(\frac{4}{3} \pi r_{\text{Si}}^3 \right)}{a^3} = \frac{32}{3} \pi \frac{r_{\text{Si}}^3}{(4,6)^3 r_{\text{Si}}^3} = \frac{32 \pi}{3 \times (4,6)^3}$$

Application numérique :

$$c \approx 0,33$$

Pour calculer les rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques, on suppose qu'elles sont sphériques.

Rayon des sites tétraédriques : sur la demi-diagonale d'un petit cube de côté $a/2$, il y a un atome de silicium et un site tétraédrique. On a donc, en notant r_t le rayon maximal d'une lacune tétraédrique,

$$\frac{1}{2} \left(\frac{a}{2} \sqrt{3} \right) = r_{\text{Si}} + r_t$$

Or, d'après (*)
$$\frac{1}{2} \left(\frac{a}{2} \sqrt{3} \right) = 2 r_{\text{Si}}$$

donc

$$r_t = r_{\text{Si}}$$

Application numérique :

$$r_t = 120 \text{ pm}$$