

CCP Chimie 2 PC 2004 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) ; il a été relu par François-Xavier Coudert (ENS Ulm) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce sujet relativement long est divisé en deux parties totalement indépendantes. Il est dans l'ensemble d'un bon niveau et comporte assez souvent des questions de réflexion qui ne sont pas des applications directes du cours.

- La première partie étudie plusieurs aspects des verres de silice. Elle est composée de trois sous-parties majoritairement indépendantes, mais une lecture attentive des parties précédentes peut être nécessaire à la résolution d'une partie donnée. Dans un premier temps, on étudie l'élément silicium et sa cristallisation. On aborde ensuite son obtention par réduction de la silice, ce qui donne lieu à l'utilisation de diagrammes d'Ellingham.

Dans la suite, on s'intéresse à la structure des silicates et à l'influence d'autres espèces, comme le calcium et l'aluminium, sur cette structure. Cette partie est assez originale car elle demande de réfléchir au niveau d'un solide, alors que l'on est plutôt habitué à penser de manière moléculaire. L'étude s'achève par des considérations thermodynamiques sur les transitions vitreuses.

La dernière sous-partie étudie l'altération d'un verre par différents processus. Ici encore, le fait de travailler avec un solide est quelque peu déroutant et il faut essayer de se ramener à des phénomènes plus connus, tant au niveau des solutions aqueuses que de la cinétique.

- La deuxième partie, plus classique, est une synthèse organique de spongianes. Elle est découpée en trois grandes phases : tout d'abord la synthèse de la carvone à partir du limonène, puis la synthèse du bicycle, pour finir par la formation du squelette des spongianes.

Cette synthèse, très variée, fait appel à de nombreuses réactions du cours de chimie organique et mêle des mécanismes à des questions sur l'acidité des composés ou des caractérisations par RMN et IR. Assez difficile, cet exercice permet de réviser le cours de chimie organique car il demande de connaître l'ensemble de celui-ci pour pouvoir répondre à toutes les questions.

Il s'agit donc d'un sujet très intéressant qui nécessite une bonne maîtrise de l'ensemble du cours de chimie pour traiter des questions variées et parfois originales.

INDICATIONS

Partie A

- I.1.2.d L'étude du rayon covalent peut être rapportée à celle du rayon de l'orbitale de valence la plus externe.
- I.2.2 Chercher un réseau cubique dans lequel la valence du silicium est respectée.
- I.2.4 Le silicium occupe déjà une partie des sites tétraédriques.
- I.3.4 Comment doivent être les courbes de l'oxydant et du réducteur dans le diagramme pour que la réaction soit possible ?
- II.1.2 Penser à l'électroneutralité du composé.
- II.2.3 Il n'y a plus de périodicité du motif dans le solide.
- II.3.1.a Le sodium a tendance à rompre des liaisons Si–O.
- II.3.2.a Quelle est le degré d'oxydation préférentiel de l'aluminium ?
- II.3.2.b L'aluminium peut compenser la charge du sodium.
- III.1.1.a La silice contient des liaisons polaires.
- III.1.3.b Commencer par déterminer l'expression générale de la concentration totale en silicium dissous en fonction du pH avant de faire les approximations.
- III.2.1 Écrire la relation entre la constante de vitesse et la température.
- III.3.4 Dans un système fermé, il n'y a pas de renouvellement de l'eau ; celle-ci est donc saturée en composés dissous.

Partie B

- I.4 Raisonner sur le carbocation formé.
- I.6 Quel phénomène peut stabiliser l'oxime ?
- I.7 Penser au caractère nucléophile d'une base.
- I.8 C'est l'inverse de la réaction d'addition de NH_2OH .
- I.10 La multiplicité est généralement complexe ; ne pas fonder le raisonnement dessus.
- III.3 Quelle réaction permet de passer d'un carbonyle à une double liaison $\text{C}=\text{C}$?
- III.5 Le précurseur **A** est le résultat de la réaction de Diels-Alder, qui évolue par réaction intramoléculaire en **12**.

PARTIE A

I. Étude préliminaire : le silicium

I.1.1 Le silicium a pour numéro atomique $Z = 14$. Sa configuration électronique dans l'état fondamental est

$$\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

Le remplissage des couches électronique s'effectue selon la règle de Klechkowsky : on remplit les orbitales atomiques par valeur d'énergie croissante, c'est-à-dire par valeur croissante de $(n + \ell)$. En cas d'égalité, c'est la couche de n le plus petit qui est remplie en premier.

On en déduit que le silicium a **quatre électrons de valence** ($3s^2 3p^2$). Compte tenu de la possibilité de promotion d'un électron $3s$ sur la couche $3p$, formant alors une configuration avec quatre électrons non appariés, le silicium a une **valence de quatre**.

I.1.2.a On peut définir le rayon covalent et l'électronégativité comme suit.

Le rayon covalent est la moitié de la longueur d'une liaison entre deux des atomes considérés, au sein d'une molécule diatomique (Cl_2 par exemple) ou d'un cristal de cet élément (pour les éléments métalliques par exemple).

L'électronégativité est une grandeur relative qui détermine l'aptitude d'un élément A à attirer vers lui les électrons d'un doublet de liaison avec un élément B.

I.1.2.b L'électronégativité d'un atome A dans l'échelle de Mulliken est

$$\chi(\text{A}) = k \frac{E_i(\text{A}) + E_{\text{AE}}(\text{A})}{2}$$

où $E_i(\text{A})$ est l'énergie de première ionisation de l'atome A, $E_{\text{AE}}(\text{A})$ l'affinité électronique de l'atome A et k un facteur d'échelle.

Afin de fixer l'échelle d'électronégativité et déterminer la constante k , on prend par convention $\chi(\text{F}) = 4,0$.

I.1.2.c Plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus les couches externes ont une valeur de n élevée et plus le rayon covalent est grand. De la même manière, lorsqu'on descend dans une colonne, la charge est délocalisée dans un espace plus important et donc son électronégativité diminue.

L'élément que l'on compare au silicium a un rayon covalent plus petit et est plus électro-négatif que le silicium, il s'agit donc de l'élément au-dessus du silicium dans la classification périodique, le **carbone**.

I.1.2.d Pour estimer le rayon covalent d'un atome, on calcule le rayon de l'orbitale atomique de valence la plus externe, soit de l'orbitale $2p$ pour le carbone et $3p$ pour le silicium.

Pour cela, il faut calculer la charge nucléaire effective Z^* ressentie par ces électrons de valence :

- Pour le carbone, un électron $2p$ est écranté par l'autre électron $2p$ et deux électrons $2s$, ayant chacun un effet d'écran de 0,35. Il est également écranté par deux électrons $1s$ ayant un effet d'écran de 0,85. Par conséquent,

$$Z^*_C(2p) = 6 - 3 \times 0,35 - 2 \times 0,85 = 3,25$$

- Pour le silicium, un électron $3p$ est écranté par l'autre électron $3p$ et par deux électrons $3s$, ayant chacun un effet d'écran de 0,35. Il est également écranté par huit électrons dans la couche $n - 1$ ($2s$ et $2p$) ayant un effet d'écran de 0,85, ainsi que par deux électrons $1s$ ayant un effet d'écran de 1,00. Par suite,

$$Z^*_{Si}(3p) = 14 - 3 \times 0,35 - 8 \times 0,85 - 2 \times 1,00 = 4,15$$

On en déduit les rayons atomiques pour ces deux atomes, à partir de l'expression

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

- Pour le carbone, $r(C) = \rho_{2p}(C) = \frac{2^2}{3,25} \times 53 \simeq 65,2$ pm.

- Pour le silicium, $r(Si) = \rho_{3p}(Si) = \frac{3^2}{4,15} \times 53 \simeq 115$ pm.

On constate bien que le rayon atomique du silicium est plus grand que celui du carbone, ce qui conduit à la même évolution du rayon covalent.

I.2.1 Le silicium possède quatre électrons de valence et cherche donc à former des liaisons pour respecter la règle de l'octet. Deux atomes de silicium ont la même électronégativité, donc la liaison n'est pas une liaison ionique. De même, le silicium est un semi-conducteur, par conséquent les électrons dans les liaisons sont localisés ; comme il ne s'agit pas de liaisons métalliques, il se forme entre les atomes de silicium des liaisons **covalentes**.

I.2.2 Le silicium a une valence de quatre et d'après la théorie VSEPR, on peut supposer que la géométrie autour de l'atome est de type tétraédrique. Parmi les réseaux cubiques, on peut donc éliminer

- le réseau cubique simple, où chaque atome possède 6 voisins ;
- le réseau cubique centré où chaque atome possède 8 voisins ;
- le réseau cubique faces centrées où chaque atome possède 12 voisins.

Le seul réseau possible, pour satisfaire l'environnement tétraédrique des atomes de silicium, est un réseau de type carbone diamant, c'est-à-dire un réseau cubique faces centrées où la moitié des sites tétraédriques sont occupés par un atome de silicium.