

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2002

FILIÈRE **PC**

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas** autorisée.
L'épreuve comporte deux problèmes indépendants.

Premier problème
Silicium, silice et silicates

Le silicium est un élément abondant de l'écorce terrestre, avec un pourcentage massique voisin de 29%. Le problème proposé aborde les aspects structuraux et thermodynamiques de l'élément silicium, de la silice et de silicates minéraux. Aucune connaissance particulière relative à la chimie de cet élément n'est nécessaire.

I - Étude structurale

1. Le silicium Si

- a) Quelle est la configuration électronique du silicium ($Z = 14$) dans l'état fondamental ?
- b) Préciser la formule de Lewis et la géométrie spatiale des espèces suivantes : $(C_6H_5)_3Si^+$, $SiCl_4$, SiF_5^- , SiF_6^{2-} .
- c) Le silicium cristallise selon un réseau cristallin semblable à celui du carbone diamant. Donner un schéma clair de la maille.
- d) Calculer la compacité de cet empilement. Quelles sont les valeurs maximales des rayons des lacunes tétraédriques et octaédriques présentes dans cette maille ? On exprimera ces rayons en fonction du rayon de covalence de l'atome de silicium r_{Si} , puis on donnera les valeurs numériques approchées des rayons des deux types de lacune.
- e) Le silicium forme avec le carbone un composé très dur, réfractaire et inerte chimiquement, le carbure de silicium SiC. Sachant que le paramètre de maille a passe de 540 pm dans le silicium à 460 pm dans SiC, s'agit-il d'un composé de substitution ou d'insertion ? Quelle est la nature des interactions entre le silicium et le carbone dans ce composé ?

Données : $r_{Si} \approx 120$ pm ; $r_C \approx 80$ pm ; $\frac{8}{\sqrt{3}} \approx 4,6$.

2. La silice SiO_2

La silice existe, selon la température, sous de nombreuses formes cristallines allotropiques, en particulier le quartz, la tridymite et la cristobalite. On peut facilement décrire le réseau cristallin de la cristobalite, stable à partir de 1470°C , de la manière suivante : il dérive de la structure du cristal de silicium grâce à l'interposition d'un atome d'oxygène entre deux atomes de silicium directement liés.

- a) Quelle est le nombre d'unités formulaires SiO_2 par maille ?
- b) Quelle est la relation entre l'arête de la maille a' et la somme des rayons $r_{\text{Si}} + r_{\text{O}}$?
- c) Expérimentalement, la distance Si-O-Si n'est pas égale à deux fois la somme précédente ; justifier.
- d) La cristobalite fond à 1723°C . Quelle est la nature des interactions permettant d'expliquer cette température de fusion élevée ?

II - Étude thermodynamique de la métallurgie du silicium

On se propose d'expliquer les conditions choisies industriellement pour la production du silicium. Celle-ci met en œuvre la réduction de la silice par le carbone, dans un four électrique à arc, à une température de l'ordre de 1700°C . La difficulté principale tient à ce que l'on doit éviter la formation de carbure SiC , ce qui conduit à traiter dans le four un mélange **dosé** de sable (SiO_2) et de coke (carbone).

Données : $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1410^\circ\text{C}$; $T_{\text{eb}}(\text{Si}) = 2355^\circ\text{C}$.

1. Utilisation du diagramme d'Ellingham

- a) Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
- b) Considérant le diagramme d'Ellingham du silicium et du carbone, représenté sur la figure 1, justifier le choix du carbone comme réducteur. Trouver le domaine de température utilisable.
- c) Expliquer simplement pourquoi les segments (1) et (2) d'une part, (3) d'autre part ont des pentes de signe contraire. Interpréter physiquement le changement de pente au point A. Sachant que l'augmentation de la pente est voisine de $30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, en déduire une estimation de la variation d'enthalpie $\Delta_t H^\circ(\text{Si})$ de la transformation mise en jeu. Sous quelle forme physique récupère-t-on le silicium produit par ce procédé ?

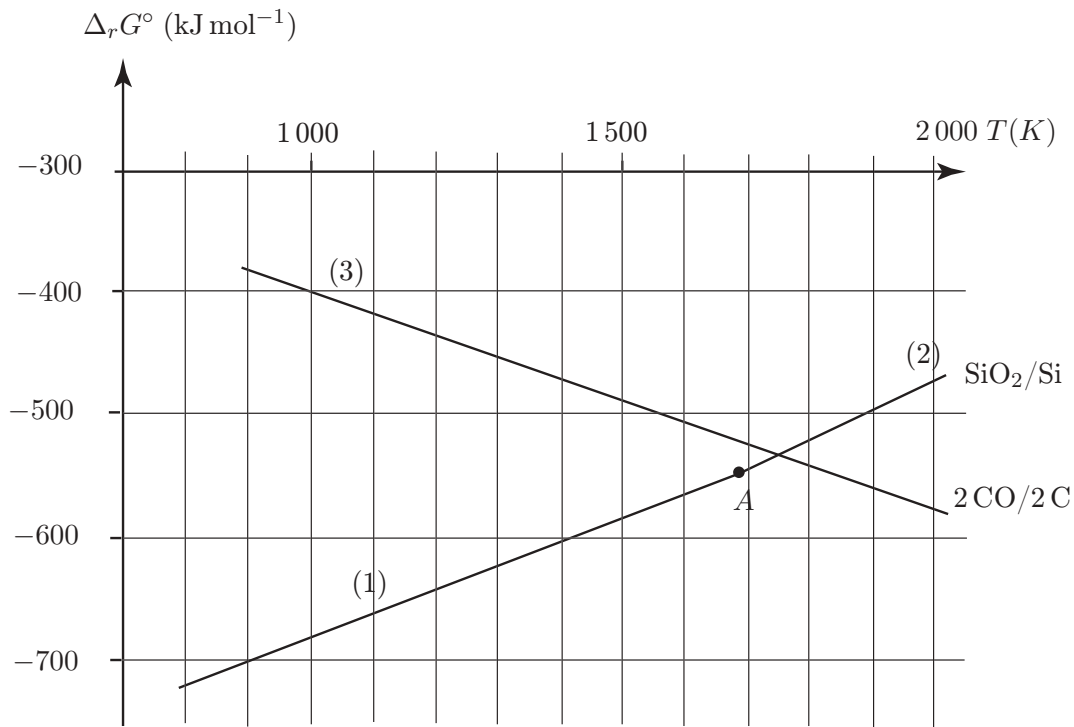


Figure 1

d) Les équations des segments (2) et (3) sont respectivement :

$$(2) \quad \Delta_r G_2^\circ = -907\,000 + 213 T \quad (\text{en J mol}^{-1})$$

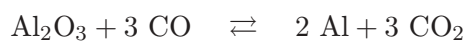
$$(3) \quad \Delta_r G_3^\circ = -221\,000 - 179 T \quad (\text{en J par mole de O}_2)$$

Montrer que la réduction de la silice par le carbone est endothermique.

2. Limitation de la quantité de carbone

Préambule

Pour obtenir les renseignements nécessaires à la métallurgie du silicium, nous allons utiliser les diagrammes de stabilité thermodynamique : ils permettent de déterminer les phases stables en présence d'une phase gazeuse. Nous choisissons comme réducteur gazeux le monoxyde de carbone, produit d'oxydation du carbone à haute température. À titre d'exemple, la figure 2 présente le diagramme de stabilité du système Al-C-O à 1500°C : il comporte trois segments séparant le plan en plusieurs domaines correspondant aux solides stables en présence d'une phase gazeuse dont la composition est donnée par l'abscisse graduée en $\log p(\text{CO})$ et l'ordonnée graduée en $\log p(\text{CO}_2)$. La pente du segment est liée aux nombres stœchiométriques apparaissant dans l'équation bilan de l'équilibre relatif aux deux espèces envisagées. La frontière entre Al_2O_3 et Al, de pente 1, correspond ainsi à l'équation :



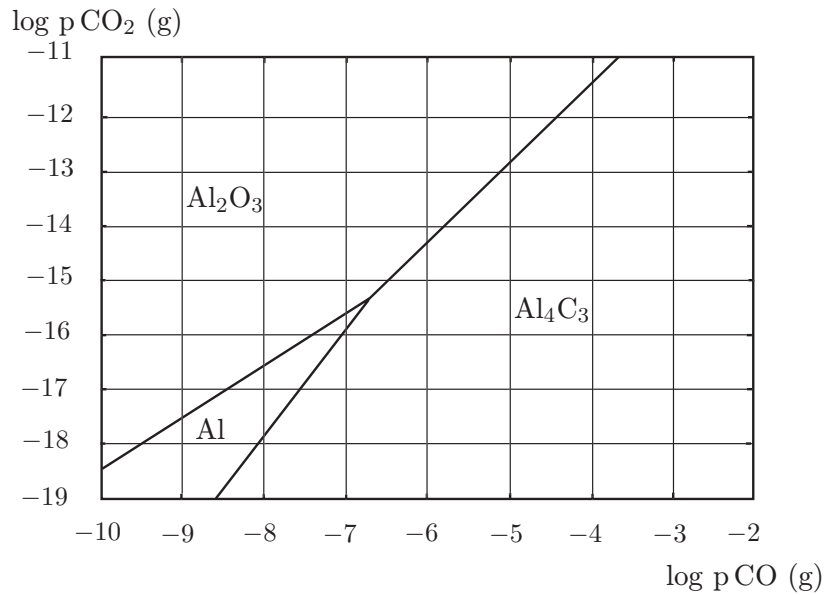


Figure 2. Diagramme de stabilité thermodynamique du système Al-C-O à 1500 K.

On ne peut, dans le procédé industriel de production du silicium, maintenir la température dans le four à la valeur désirée par combustion d'un excès de carbone. Il faut tenir compte en effet du risque de formation de SiC.

La figure 3 montre le diagramme de stabilité thermodynamique du système Si-C-O respectivement à 1500 K.

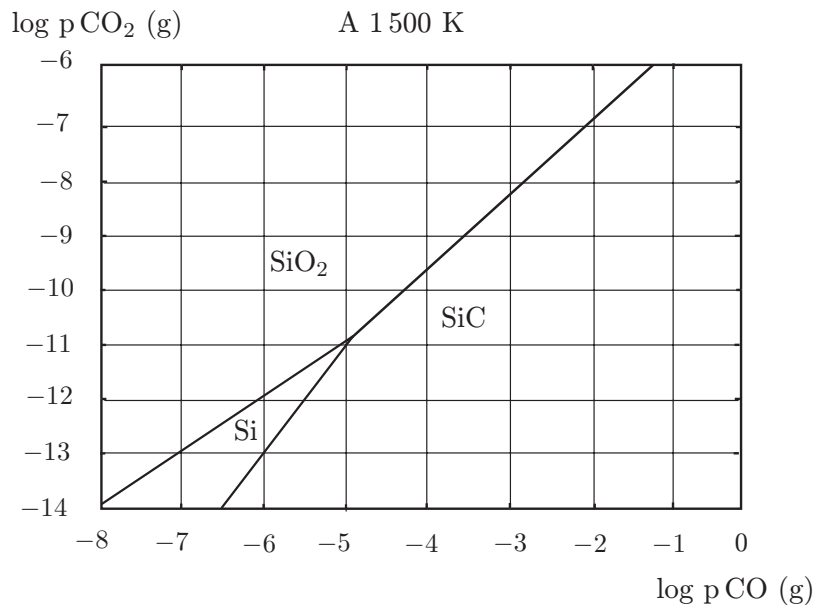


Figure 3

Les solides envisagés sont Si, SiO₂ et SiC en présence de la phase gazeuse CO, CO₂.

a) Déterminer les pentes des trois segments connaissant les coordonnées du point triple à 1500 K ($\log p(\text{CO}) = -4,9$ et $\log p(\text{CO}_2) = -10,8$) et les coordonnées de trois autres points :

Couple à 1500 K	SiO ₂ /Si	SiO ₂ /SiC	SiC/Si
log p(CO)	-8,0	-2,0	-6,5
log p(CO ₂)	-13,9	-6,9	-14,0

En déduire les équations des équilibres chimiques correspondant aux trois frontières.

b) Quelle est la valeur de la variance du système au point triple ? Justifier.

c) Donner une valeur approchée de la constante d'équilibre relative à la réduction de la silice en silicium par le monoxyde de carbone à 1500 K.

d) Déduire des données précédentes les raisons d'une limitation impérative de la quantité de carbone dans le procédé industriel d'élaboration du silicium.

III - Régulation de la teneur en silicium dans les eaux naturelles

La composition des eaux naturelles est la résultante des interactions entre l'eau et les minéraux (roches). Ainsi, la dissolution, la précipitation et l'altération des phases solides jouent un rôle essentiel pour la concentration des éléments majeurs, tels le calcium ou le silicium, dans les eaux. C'est à l'origine de la présence de ce dernier élément que l'on s'intéresse ci-après, en considérant deux modèles simples.

1. Solubilité de la silice en fonction du pH

Le quartz (forme cristalline naturelle de SiO₂(s)) et la silice amorphe SiO₂(s) ont une solubilité dans l'eau pure caractérisée par les équilibres suivants :



Cependant, cette solubilité varie en fonction du pH par suite des propriétés acides de H₄SiO₄ :



Le diagramme (simplifié) de solubilité totale de SiO₂ (s, amorphe) en fonction du pH est représenté sur la figure 4.

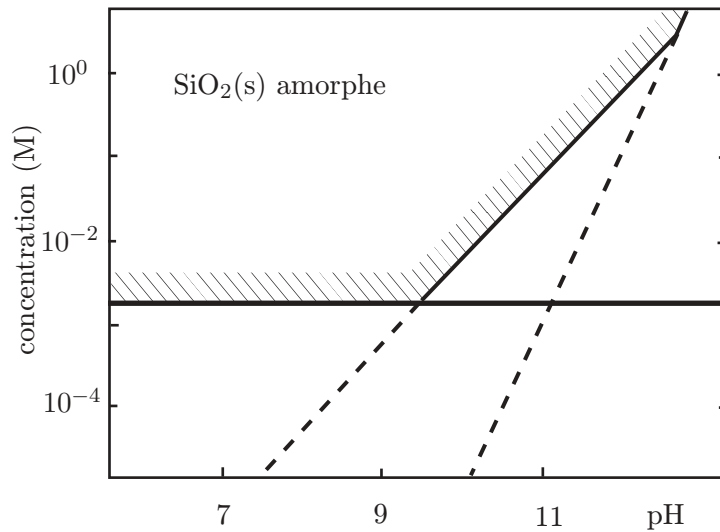


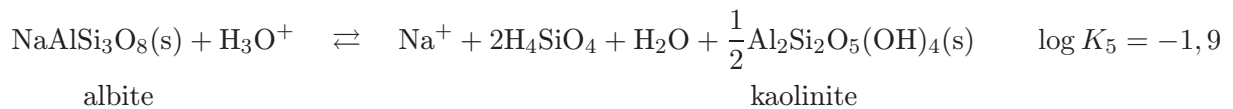
Figure 4

a) Écrire les équations-bilans des équilibres mis en jeu le long des segments de droite du diagramme et justifier la pente de ceux-ci.

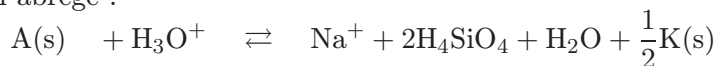
b) Que peut-on en déduire quant à la solubilité minimale du quartz en solution aqueuse? Comment peut-on expliquer simplement qu'elle soit inférieure à celle de la silice amorphe?

2. Dissolution de l'albite sous l'influence du CO₂ atmosphérique

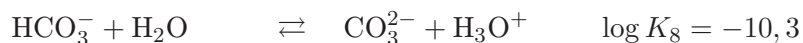
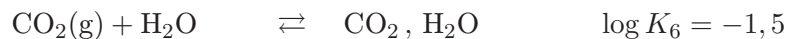
L'albite est un silico-aluminate de sodium qui entre dans la composition des roches (feldspath de sodium). Son altération au contact d'une eau en équilibre avec le CO₂ atmosphérique conduit à une dissolution partielle accompagnant la transformation de l'albite en un autre silico-aluminate, la kaolinite. Les équilibres acido-basiques à considérer sont les suivants :



soit en abrégé :



et, en notant CO₂, H₂O le dioxyde de carbone dissous (on néglige la forme moléculaire H₂CO₃, très minoritaire (< 0,3%)) :



a) Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelles sont les formes prédominantes en solution du dioxyde de carbone et de la silice?

b) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution partielle de l'albite au contact d'une eau en équilibre avec le CO₂ atmosphérique, donc impliquant CO₂ (g), et en déterminer la constante, sous forme de log K.

c) Sachant que la pression partielle du CO₂ atmosphérique est $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm, quelles sont les concentrations des espèces prédominantes en solution résultant de la mise en équilibre d'albite en excès avec de l'eau pure au contact du CO₂ atmosphérique? En déduire le pH de la solution. Comment la solubilité varie-t-elle avec p_{CO_2} ?

On prendra :

$$\log 2 = 0,3 \quad \text{et} \quad p_0 \text{ (pression de référence)} = 1 \text{ atm}$$

Deuxième problème Synthèse stéréosélective d'une phéromone : la δ -multistriatine

Données RMN

Déplacements chimiques (δ , ppm) de quelques types d'hydrogènes de molécules organiques

$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$	0,7 - 1,1	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	2,5 - 2,9
$\begin{array}{c} \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$	1,1 - 1,4	$\begin{array}{c} \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \end{array}$	3,4 - 4,4
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	2,0 - 2,6	$\begin{array}{c} \\ -\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	3,4 - 4,8
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	1,2 - 1,4	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	5,0 - 5,5
$\begin{array}{c} \quad \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	1,5 - 2,0	$\begin{array}{c} \\ -\text{O}-\text{H} \end{array}$	variable 1,0 - 5,0 souvent élargi

Données infra-rouge (ν , cm^{-1})

-OH (alcool)	-COOR (ester)	-CO-(cétone)
3650-3600 (libre)	1750-1730	1710
3500-3250 (lié)		

I - Structure

La δ -multistriatine est la phéromone sexuelle d'une variété de coléoptères parasitant les ormes européens. L'élucidation de sa structure a conduit à la représentation topologique suivante :

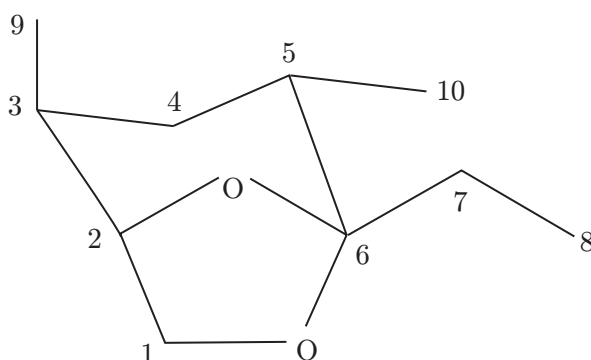


Figure 5

Le spectre RMN ^1H de ce composé présente les signaux suivants :

Déplacement chimique δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Couplage J (Hertz)
0,74	3	doublet (d)	6
0,86	3	triplet (t)	7
1,10	3	doublet (d)	7
1,2-2,0	6	massif non résolu (m)	
3,68	2	doublet (d)	4
4,08	1	multiplet (m)	

1. Effectuer en justifiant les attributions de ces différents signaux.
2. Préciser la configuration des atomes de carbone asymétriques de la δ -multistriatine.

II - Analyse rétrosynthétique

1.a) Quel groupe fonctionnel cette molécule possède-t-elle ?

b) Quel composé **A** obtient-on par hydrolyse de la δ -multistriatine en milieu acide ? En détailler le mécanisme sur une représentation simplifiée.

2. Le corps **A** peut être obtenu par action du tétraoxyde d'osmium (suivie d'hydrolyse en présence d'eau oxygénée) sur un dérivé **B**. Donner la formule topologique de **B**.

3. Le composé **B** peut être converti, par action de l'éthane-1,2-diol en présence d'une trace d'acide fort, en une forme protégée **C**. Donner la représentation topologique de **C**.

4. Le dérivé **C** peut être obtenu par une réaction de Wittig mettant en jeu un composé **D** et un réactif **E** préparé à partir de triphénylphosphine et d'iodométhane (ou iodure de méthyle). Quel est ce réactif **E** ? Dans quelles conditions le prépare-t-on ? Donner la structure du composé antagoniste **D**.

5. Montrer que le produit **D'** résultant de l'hydrolyse de **D**, pourrait théoriquement s'obtenir par addition -1,4- de l'énolate de la pentan-3-one sur un réactif **F** approprié. Indiquer la formule du composé **F**.

III - Synthèse stéréosélective

1. L'analyse rétrosynthétique effectuée dans la partie précédente pourrait éventuellement servir de base à la synthèse de la δ -multistriatine au départ du réactif **F** et de la pentan-3-one. Toutefois une telle synthèse ne serait pas efficace. Pourquoi ?

2. On peut, en revanche, envisager la synthèse stéréosélective de la δ -multistriatine, sous une forme optiquement active, en partant d'un énantiomère de l'acide tartrique, l'acide (2S,3S)-dihydroxybutane-1,4-dioïque.

Donner la représentation spatiale (selon Cram) d'une conformation *anti* de la molécule de cet acide tartrique puis en donner une projection de Newman.

3. L'acide (2S,3S)-dihydroxybutane-1,4-dioïque, traité par un excès d'éthanol en présence d'une trace d'acide sulfurique, est converti en un dérivé **G** dont la stéréochimie a été préservée. Donner le mécanisme de cette réaction et la formule topologique de **G**.

4. Le composé **G** traité à froid mole à mole par une solution d'acide bromhydrique dans l'éthanol est converti en un produit **H** de formule $C_8H_{13}BrO_5$, dont le spectre infra-rouge montre une bande d'absorption vers 1750 cm^{-1} et vers 3300 cm^{-1} et dont le spectre RMN est décrit ci-après

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	J (Hertz)
1,20	6	t	7
3,40	1	s (élargi)	
4,20	4	quadruplet (q)	7
4,57	1	d	6
5,33	1	d	6

a) Donner et justifier la formule développée de **H**.

b) Représenter **H** selon Newman sachant qu'il possède la configuration R au niveau de ses atomes de carbone asymétriques.

c) Proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation. Pour quelle raison opère-t-on en solution dans l'éthanol et non en solution aqueuse ?

5. Le composé **H** est traité par de l'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol, ce qui conduit par réaction intramoléculaire à un composé **I** de formule $C_8H_{12}O_5$ dont le spectre RMN figure ci-dessous. En infra-rouge on note une absorption à 1750 cm^{-1} , la disparition de l'absorption à 3300 cm^{-1} et l'absence d'absorption à 1710 cm^{-1} .

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	J (Hertz)
1,3	6	t	6
3,47	2	singulet (s)	
4,13	4	q	6

- a) Donner une représentation spatiale du composé **I** et interpréter son spectre RMN.
- b) Indiquer un mécanisme réactionnel pour cette transformation.

6. Le composé **I** est ajouté sous atmosphère d'argon à une solution dans l'éther anhydre de diméthyl cuprate de lithium maintenue à -50°C . Après réaction et traitement approprié on isole un produit **J** stéréochimiquement pur de formule $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ dont le spectre IR présente une bande intense à 1735 cm^{-1} et une bande d'intensité moyenne vers 3470 cm^{-1} ; son spectre de RMN figure ci-après.

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	J (Hertz)
1,27	6	t	6
1,23	3	d	6
2,80	1	m	
3,17	1	s élargi	
4,0	1	d	
4,10	4	q	6

- a) Donner la formule développée du produit **J** en accord avec ces données spectrales.
- b) Quel mécanisme réactionnel peut-on proposer pour cette réaction ?
- c) Pouvait-on réaliser cette transformation par action de l'iodure de méthylmagnésium ?
- d) Préciser la stéréochimie de **J** (on attribuera l'indice 3 au carbone non fonctionnalisé)

7. Le composé **J** est traité en solution dans l'éther anhydre par un large excès d'aluminohydruure de lithium. Après traitement approprié, on isole un produit **K** dont le spectre infra-rouge présente une bande intense à 3320 cm^{-1} .

- a) Montrer que **K** ne présente plus qu'un seul type de fonction organique; lequel ?
- b) Pourquoi a-t-on utilisé un large excès de réactif ?

8. À une solution de **K** dans l'acétone (ou propanone) on ajoute une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique. Après 12 h d'agitation à température ambiante puis évaporation de l'excès d'acétone, on isole un produit **L** de formule $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ qui possède la configuration 2S,3S.

a) Donner le mécanisme de cette réaction.

b) Montrer qu'elle est susceptible de conduire à différents composés cycliques.

c) Sachant qu'il se forme préférentiellement un cycle pentagonal, donner une représentation spatiale du produit **L** isolé.

9. Le composé **L** traité par le chlorure de thionyle (SOCl_2) dans l'éther est transformé en un dérivé **M** que l'on traite par l'iodure de sodium en solution dans l'acétone. Après élimination d'un précipité par filtration et évaporation du solvant on isole un dérivé **N**.

a) Préciser les transformations effectuées en indiquant les formules de **M** et de **N**.

b) Quel est le précipité formé au cours de la seconde réaction ? Quel intérêt y a-t-il à opérer dans l'acétone ?

10. La pentan-3-one est ajoutée à une solution de base forte (diisopropylamidure de lithium (LDA)) dans le tétrahydrofurane (THF) anhydre à -70°C ; après agitation et formation d'un intermédiaire réactionnel, on ajoute le composé **N**. Après un traitement approprié, on isole le dérivé **O** de formule $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$.

a) Préciser les transformations réalisées au cours de ce protocole en détaillant leur mécanisme. Quel est l'intérêt d'avoir transformé **M** en **N** avant d'effectuer cette réaction ?

b) Montrer que **O** est en fait un mélange de deux diastéréoisomères ; représenter l'un deux selon Cram en indiquant la configuration de ses atomes de carbone asymétriques.

11. Le mélange **O** en solution dans l'acétonitrile est traité par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% pendant 12 h à température ambiante. Après saturation par du chlorure de sodium, le mélange est extrait à l'éther et la phase organique est lavée avec une solution saturée de NaHCO_3 , séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée. Après purification chromatographique on isole le produit **P** majoritaire qui est la δ -multistriatine cherchée.

a) Proposer une suite de mécanismes réactionnels pour la transformation **O** \rightarrow **P**.

b) Pour quelle raison sature-t-on par NaCl le mélange réactionnel lors du traitement final ?

* *
*