

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées.

Les téléphones portables et autres "smartphones" doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur est interdite. Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

Le silicium est le second élément le plus abondant de la croûte terrestre. À l'état naturel, on le trouve principalement sous la forme d'oxydes tels que la silice SiO_2 (sable, cristobalite...) ou les silicates. Les applications du silicium et de ses dérivés sont nombreuses et anciennes puisqu'il s'agit du composant principal du verre. Au vingtième siècle, son usage a changé en trouvant des applications en électronique (transistors, panneaux solaires photovoltaïques, ...).

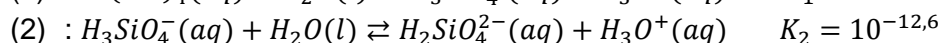
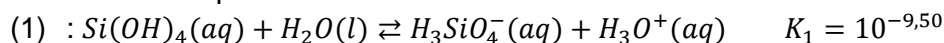
Ce sujet se propose d'étudier différents aspects de la chimie du silicium et de ses dérivés.

Données :

Numéro atomique : $Z(\text{Si}) = 14$

Données thermodynamiques à 298K :

Constantes d'équilibre :



Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 6,00 \times 10^{-2} \text{ V à } 298\text{K}$$

Potentiels standard à 25°C en Volt :

$\text{SiO}_2(\text{s})/\text{Si}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})/\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
-0,86	1,23	0,00

Enthalpies standard de formation à 25°C :

$$\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})) = -911 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Si}(\text{s})) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les solutions aqueuses seront supposées idéales dans tout le sujet. Pour tout soluté « i », on prendra son activité $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Quelques généralités autour du silicium

1. Donner la configuration électronique du silicium (Si) dans son état fondamental.
2. Définir l'hypervalence d'un atome.
3. Les molécules et ion suivants seront rencontrés dans le sujet : SiO_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ et $(\text{CH}_3)_3(\text{Cl})(\text{MeO})\text{Si}^\ominus$. Donner leur structure de Lewis et leur géométrie. Parmi les trois molécules et ion cités, lequel (laquelle) possède un atome de silicium hypervalent ? Justifier.

Le silicium dans la nature

Le silicium sur Terre se trouve essentiellement sous forme minérale, et en particulier sous forme de silicates, qui constituent la majorité de la croûte terrestre. On retrouve ainsi des dérivés du silicium dans le magma basaltique, constitué pour moitié de silice, et dans les eaux naturelles.

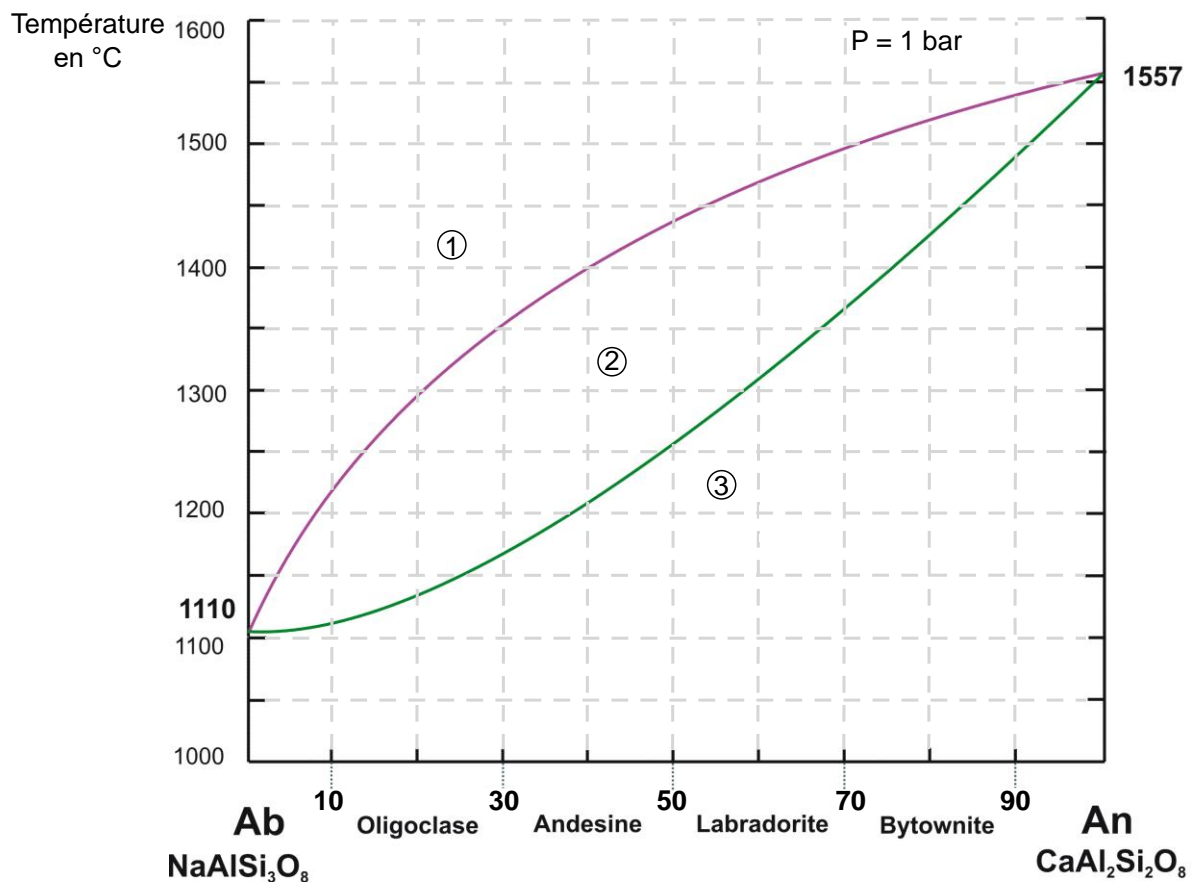
Formation de feldspaths-plagioclases

L'objectif de cette partie est de déterminer la composition des différentes strates d'un bloc de basalte formé en chambre magmatique.

Document 1 : Les feldspaths-plagioclases

Les feldspaths-plagioclases sont des tectosilicates dont la composition est celle d'un aluminosilicate associé au sodium et au calcium. Selon le ratio en ions sodium et en ions calcium, on peut distinguer différentes variétés de minéraux. On trouve ainsi, aux extrêmes, l'albite, notée Ab, de formule $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($M = 262 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'anorthite, notée An, de formule $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = 278 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Document 2 : Diagramme binaire liquide-solide de l'anorthite et l'albite sous 1 bar



En abscisse sont précisées les différentes variétés de minéraux en fonction de la fraction molaire en anorthite (An) exprimée en %. Au besoin, on pourra nommer « plagioclases » tout domaine solide sans différencier les différentes variétés.

4. Qualifier le mélange albite-anorthite en terme de miscibilité.

5. Indiquer pour chaque domaine la nature et le nombre de phases en présence. Indiquer le nom des courbes séparant les différents domaines.

On part d'un mélange de 100 g d'anorthite et 50,0 g d'albite à 1600°C. On effectue alors le refroidissement suffisamment rapide pour permettre un équilibre permanent entre la phase liquide et la phase solide jusqu'à une température de 1100°C.

6. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement isobare du mélange. Pour chaque portion de droite, on précisera la ou les phase(s) en présence, les températures auxquelles apparaît le premier grain de solide et disparaît le dernier grain de solide. On prendra soin de remarquer que le diagramme du **Document 2** est donné en fraction molaire.

On considère à présent la cristallisation de ce même mélange de 1600°C à 1100°C mais dans des conditions permettant une cristallisation fractionnée (**Document 3**).

Document 3 : Cristallisation fractionnée d'un magma

Le phénomène de cristallisation fractionnée d'un magma est à l'origine de la diversité des roches terrestres. Ce type de cristallisation peut se produire lors d'une diminution lente de la température aux bords d'une chambre magmatique.

Lors du refroidissement du magma (supposé liquide), des grains de solide apparaissent. Lorsque ce refroidissement est suffisamment lent, le premier cristal ainsi formé se sépare du liquide par sédimentation et se dépose au fond de la chambre magmatique.

Au cours de la cristallisation, on observe ainsi un appauvrissement du liquide en certains minéraux (Ca^{2+} , Na^+ , ...). Cela conduit donc à une modification continue de la composition du liquide.

Pour illustrer la cristallisation fractionnée, on prend l'exemple d'un mélange binaire d'anorthite et d'albite. Un diagramme binaire simplifié est représenté **Figure A**. On refroidit à pression constante un mélange binaire liquide à partir du point M_0 de composition x_0 . Un premier cristal apparaît à la température T_1 . Ce cristal sédimente et se dépose alors au fond de la chambre magmatique. La composition du liquide évolue alors jusqu'à la composition x_2 . Un second cristal apparaîtra alors pour une température T_2 inférieure à T_1 . Ce second cristal sédimente à son tour, faisant évoluer la composition du liquide, et ainsi de suite.

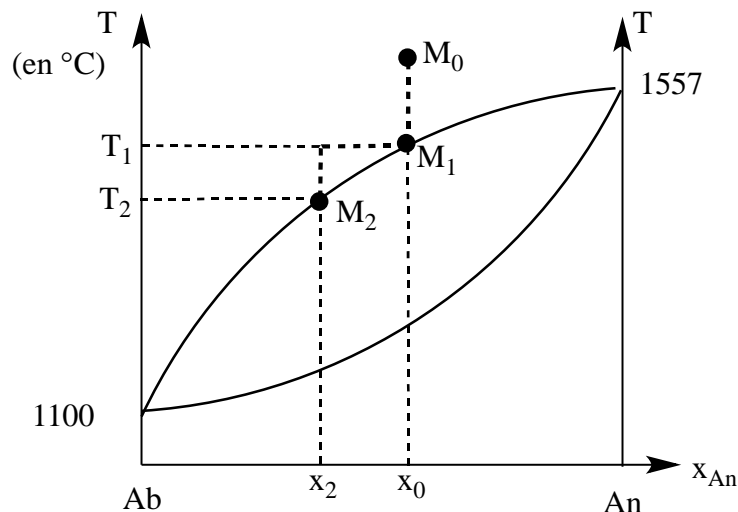


Figure A : Cristallisation fractionnée d'un mélange binaire Ab/An

7. Dans le cas d'une cristallisation fractionnée, quelle est la composition des derniers grains qui cristallisent ? Cette composition dépend-elle de la composition du liquide considéré initialement ?

8. Dessiner l'allure d'un bloc de basalte refroidi en précisant schématiquement le type de plagioclase présent dans chaque strate.

Les ions silicate dans l'eau

Les ions silicate présents dans une eau peuvent être dosés par colorimétrie en provoquant en milieu acide la formation d'un complexe silicomolybdique de couleur jaune (absorption maximale vers $\lambda = 410 \text{ nm}$) par réaction avec le molybdate d'ammonium.

9. Proposer une trame expérimentale permettant de doser les ions silicate d'une eau (10 lignes maximum). On supposera ici qu'aucun autre ion ne peut entrer en compétition avec les ions silicate pour la formation d'un complexe avec le molybdate d'ammonium.

Le silicium comme source énergétique

Le développement de nouvelles sources énergétiques portatives est un challenge important de nos jours. Parmi les récentes avancées, des piles métal-air ont été proposées. C'est ainsi que Ein-Eli *et al.* ont proposé en 2009 la première pile silicium-air (**Document 4**).

À l'aide des documents et données à disposition, on déterminera la nature acide ou basique de l'électrolyte de cette pile et l'influence de la surface de l'électrode de silicium sur l'efficacité de la pile (**Document 5 et Document 6**). Enfin, la dernière partie tentera de comprendre certaines des améliorations apportées par Durmus *et al.* en 2017 (**Document 7**) à ce système électrochimique.

Etude d'une pile au silicium

Document 4 : La pile silicium-air proposée par Ein-Eli *et al.* en 2009

La pile est constituée de deux électrodes (ou demi-piles) comme indiqué sur la **Figure B** ci-dessous. L'électrode de gauche est constituée de silicium. L'électrode de droite comporte une membrane poreuse aux gaz comme le dioxygène.

Les deux électrodes sont en contact avec un compartiment central de volume 1 mL contenant un électrolyte. La nature acide ou basique de la solution électrolytique sera déterminée au cours de cette étude.

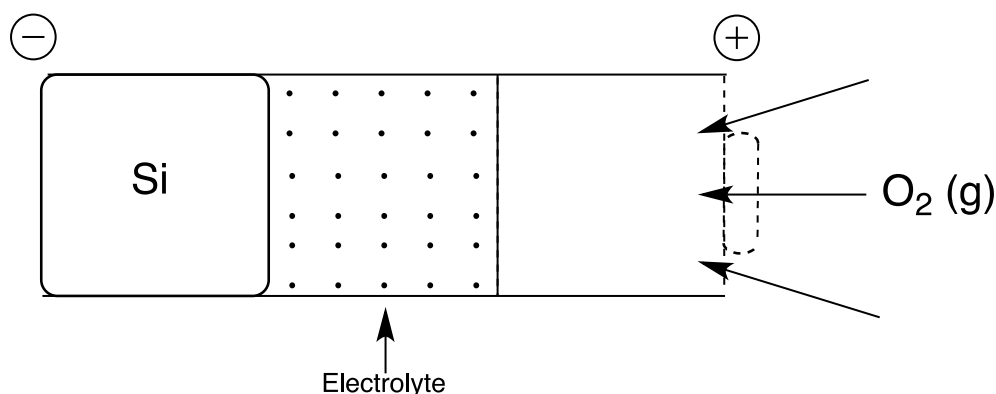


Figure B : Représentation schématique d'une pile silicium-air.

10. Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode et en déduire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la pile fonctionne en générateur.
11. Proposer une représentation schématique de la pile en précisant le sens de circulation du courant et des porteurs de charge.
12. Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la pile silicium-air. Commenter.
13. Calculer la tension à courant nul (ou force électromotrice f.e.m.) de cette pile à 25°C.

Solubilité de la silice en solution aqueuse

Lors du fonctionnement de la pile, de la silice ($\text{SiO}_2(\text{s})$) est produite. Celle-ci se dépose à la surface de l'électrode de silicium, ce qui altère le fonctionnement de la pile. On se propose ici d'étudier la solubilité de la silice dans le compartiment électrolytique pour déterminer si un électrolyte acide ou un électrolyte basique est plus adapté et voir si le dépôt de silice est une limite thermodynamique au fonctionnement de la pile. La cinétique de dissolution est supposée ici non limitante.

14. Donner l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de la silice $\text{SiO}_2(\text{s})$ en $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Déterminer la solubilité de $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$ sachant que la constante de solubilité associée à la réaction de dissolution vaut $K_s = 10^{-2,7}$.

15. Le résultat précédent est en réalité modifié selon le pH de la solution. En effet, $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$ est un diacide faible dans l'eau. À partir des données à votre disposition, montrer que l'on peut écrire la solubilité s de la silice sous la forme :

$$s = K_s \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

On considère à présent deux cas notés **a** et **b**. Le cas **a** correspond à une solution électrolytique acide de $\text{pH} = 1$. Le cas **b** correspond à une solution électrolytique basique de $\text{pH} = 14$.

16. Déterminer sous quelle forme majoritaire se trouve la silice dissoute dans le cas **a**. Même question pour le cas **b**.

17. Simplifier l'expression de la solubilité déterminée à la question **15** en ne tenant compte que de la forme majoritaire et déterminer la solubilité de la silice dans le cas **a**. Même question dans le cas **b**.

18. Calculer le temps de fonctionnement nécessaire à la pile pour arriver à saturation en silice dans l'électrolyte lorsque l'intensité du courant débité est de 0,15 A dans le cas **a** et dans le cas **b**.

19. Déduire des résultats précédents s'il faut que l'électrolyte soit une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) pour obtenir la meilleure pile possible. Justifier.

Pour étudier ce dépôt de silice à la surface de l'électrode de silicium, la décharge de la pile a été étudiée par microscopie électronique. Lorsque la surface de l'électrode de silicium est parfaitement plane, cette méthode montre un dépôt uniforme de silice sur l'ensemble de la surface.

20. Ce dépôt est-il lié à une saturation de l'électrolyte en silice ?

Document 5 : Influence de la surface de l'électrode de silicium sur le dépôt de silice.

L'influence de la surface de l'électrode de silicium est étudiée lors de la décharge de la pile, pour une intensité $I = 0,15 \text{ A}$. Pour cela, la surface de l'électrode a été modifiée de sorte à obtenir une surface poreuse. L'utilisation du microscope électronique permet de visualiser la surface de l'électrode poreuse avant et après décharge complète de la pile (**Figure C**).

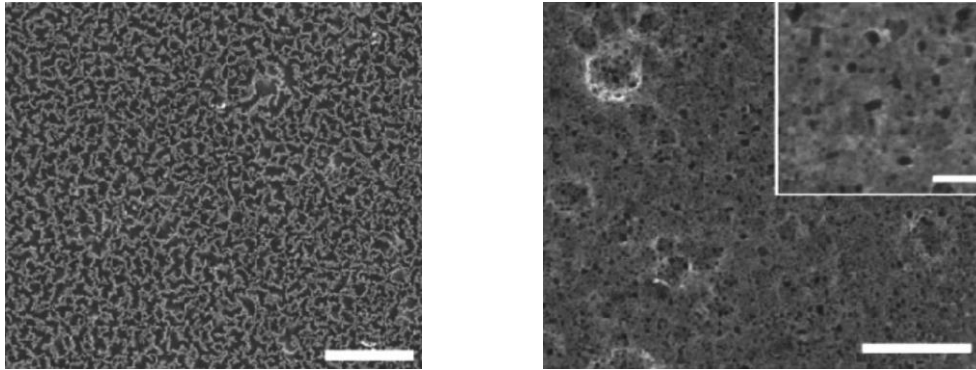


Figure C : à gauche : vue de dessus de la surface de l'électrode poreuse avant décharge de la pile ; à droite : vue de dessus de la surface de l'électrode poreuse après décharge de la pile.

La **Figure D** présente la décharge d'une pile constituée d'une électrode en silicium de surface plane (à gauche) et d'une pile constituée d'une électrode poreuse de silicium (à droite).

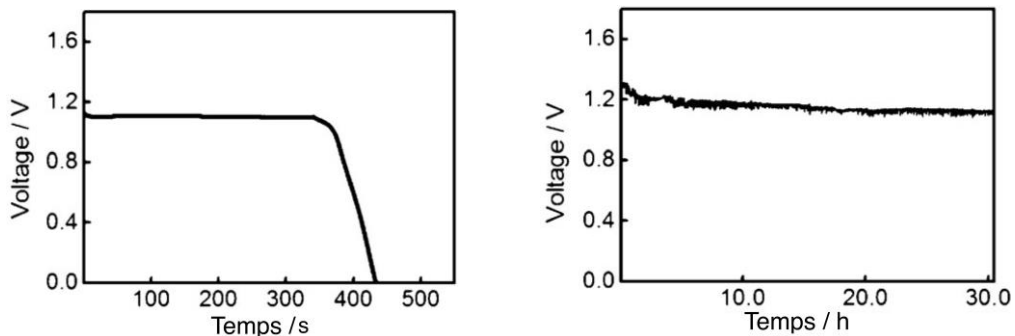


Figure D : Décharge d'une pile air-silicium avec une électrode en silicium de surface plane (à gauche) et une pile avec une électrode poreuse de silicium (à droite).

21. En interprétant autant que possible les résultats expérimentaux, conclure quant à la surface la mieux adaptée pour cette pile. Proposer une explication de l'effet de la surface sur la durée de vie de la pile.

Cinétique de dissolution de la silice en milieu aqueux

Document 6 : Effet du pH et de la température sur la cinétique de dissolution de la silice en milieu aqueux

La constante cinétique de dissolution k de la silice en milieu aqueux est donnée en fonction du pH et de la température sur la **figure E** ci-dessous :

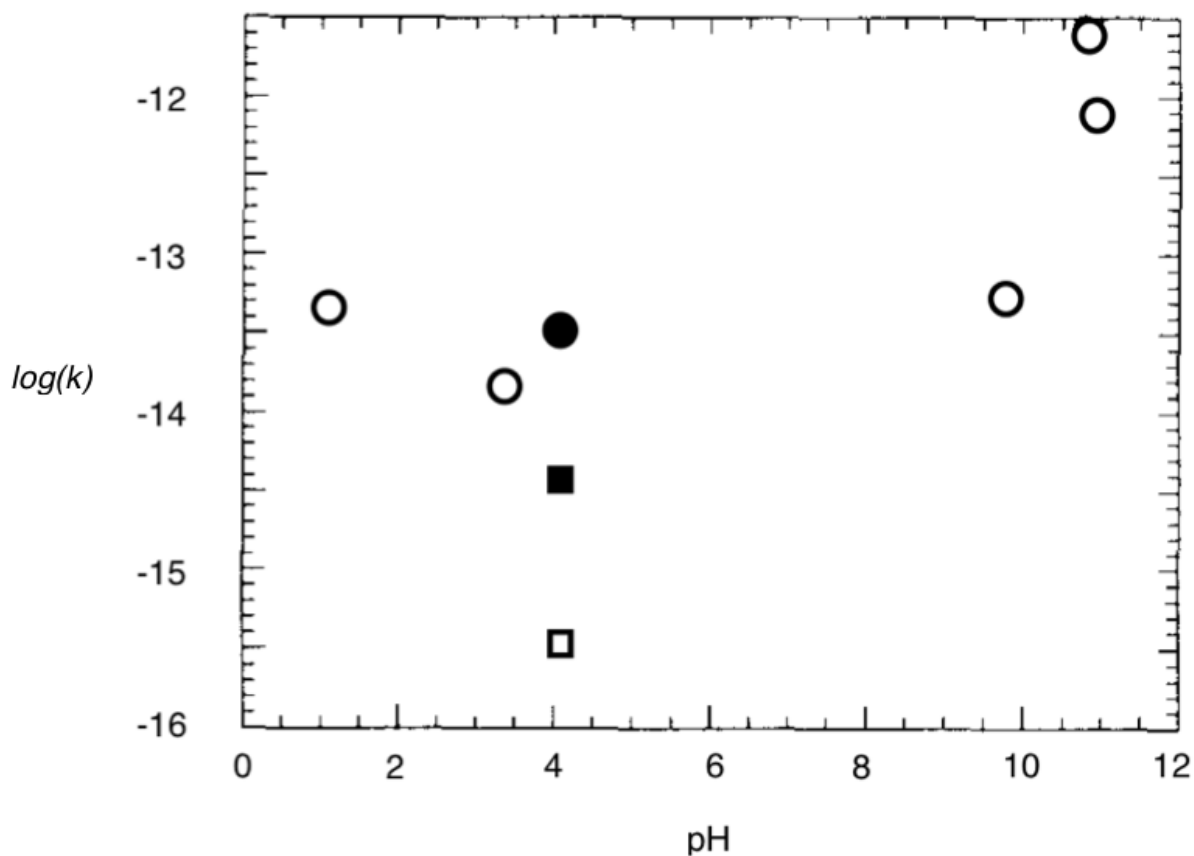


Figure E : Effet du pH et de la température (●(85°C), ○ (65°C), ■ (60°C), □ (40°C)) sur la constante cinétique k de dissolution de la silice dans l'eau (k en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

22. Donner la loi d'Arrhenius en précisant les unités de chaque terme.
23. Estimer l'énergie d'activation de la dissolution de la silice à partir des données à disposition.

Améliorations récentes de la pile

Document 7 : Améliorations récentes de la pile air-silicium

Des améliorations du système ont été proposées par Durmus *et al.* en 2017 pour permettre à cette pile de débiter un courant de 0,15 A pendant 1100 heures. Les améliorations concernent notamment la solution électrolytique.

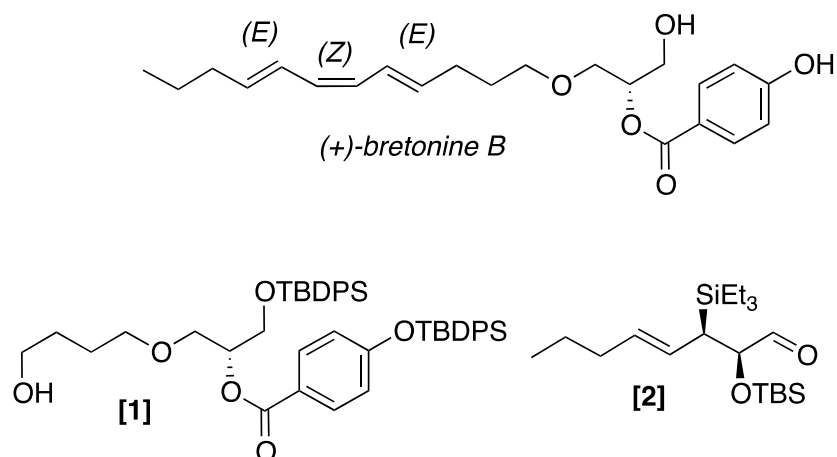
La concentration en électrolyte a été augmentée de $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'électrolyte est renouvelé en permanence.

24. Quel(s) avantage(s) et inconvénient(s) peut-on proposer à ce nouveau dispositif ?

Utilisation du silicium en synthèse organique

Un soin particulier est attendu pour la rédaction des mécanismes réactionnels en faisant apparaître les doublets non liants et formes mésomères des réactifs, intermédiaires réactionnels et produits nécessaires à la compréhension des phénomènes. Une représentation simplifiée des molécules pourra être proposée mais devra être explicitée pour chaque question.

La (+)-Bretonine B est une molécule naturelle qui a été isolée à partir d'une éponge de la famille des *Demospongiae*, que l'on trouve notamment en mer du nord. Cette molécule présente trois doubles liaisons C=C conjuguées avec un enchaînement (*E*, *Z*, *E*) de ces dernières. Sa synthèse totale a ainsi été proposée en 2012 par l'équipe de T. Bach de l'université de Munich à partir des fragments **[1]** et **[2]**. On se propose ici d'étudier quelques étapes simplifiées de cette synthèse et de comprendre le rôle des groupes silylés utilisés.



Séréochimie

25. Que signifie le préfixe « (+) » utilisé dans la dénomination de la Bretonine B ? Comment ce signe peut-il être déterminé ?
26. La (+)-bretonine B possède un unique carbone asymétrique de stéréodescripteur (*S*). La modification de ce dernier en configuration (*R*) conduirait-elle à la (-)-bretonine B ? Justifier.

Synthèse du fragment **[1]**

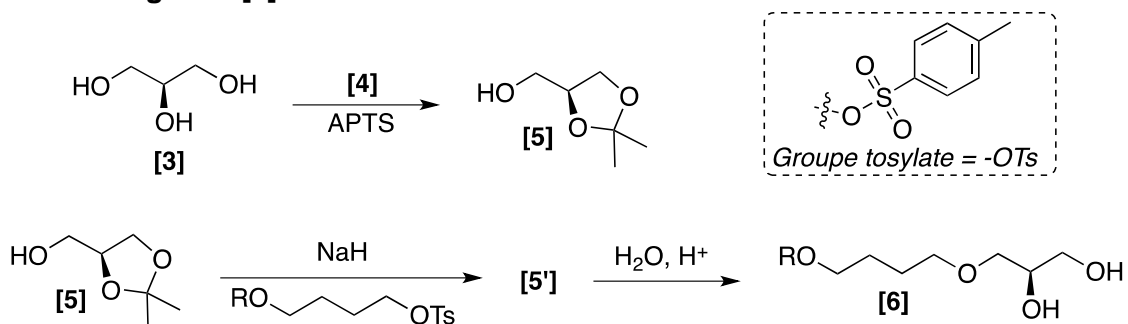


Schéma 1 : Obtention de l'intermédiaire **[6]**. R est un groupe protecteur qui ne sera pas explicité ici. Le groupe tosylate -OTs est explicité dans l'encadré en haut à droite du schéma.

27. Le composé **[5]** est obtenu par une réaction d'acétalisation entre le composé **[3]** et le composé **[4]**. Déterminer la formule topologique du composé **[4]**. Pour transformer le composé **[3]** en **[5]**, on utilise du cyclohexane comme solvant de réaction, de l'APTS (acide para-toluènesulfonique) comme catalyseur et un séparateur de Dean-Stark. Justifier chacun de ces choix.
28. Le composé **[5]** réagit en présence d'hydrure de sodium (NaH) et d'un ester sulfonique pour donner un intermédiaire **[5']**. L'hydrolyse en milieu acide de ce dernier donne le composé

[6]. Donner la structure de l'intermédiaire [5'] et proposer un mécanisme pour le passage de cet intermédiaire à [6].

La suite de la synthèse se poursuit par l'action du chlorure de tert-butyldiphénylsilane de formule $((\text{CH}_3)_3\text{C})\text{Ph}_2\text{Si}-\text{Cl}$, aussi noté TBDPSCI, en présence du composé [6] et de la triéthylamine Et_3N . Le produit [7] est obtenu. Ce dernier réagit ensuite avec l'acide carboxylique [8] pour donner le composé [9].

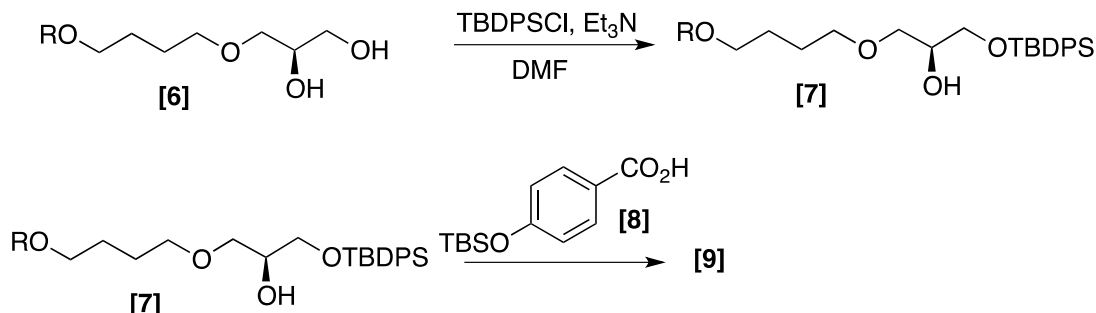
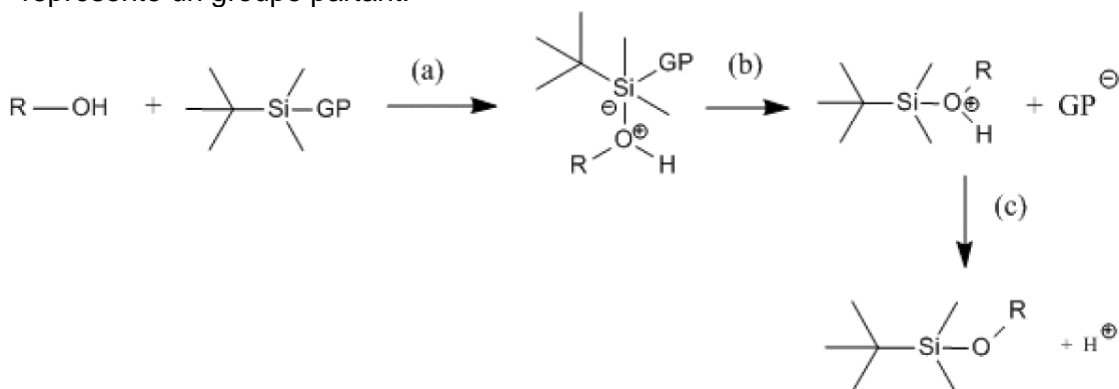


Schéma 2 : Obtention de l'intermédiaire [9]. TBS est un groupe protecteur : le tert-butyldiméthylsilyle $((\text{CH}_3)_3\text{C})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$.

29. Écrire l'équation de la réaction entre le composé [6] et le chlorure de tert-butyldiphénylsilane. Quel rôle joue la triéthylamine ? Comment interpréter la régiosélectivité de la réaction ?

Document 8 : Réaction de substitution nucléophile sur le silicium

Le silicium se situe en dessous du carbone dans la classification périodique et présente de ce fait une réactivité comparable. Il présente également une forte affinité avec l'oxygène en formant une liaison Si-O très stable. Lors du passage du composé [6] au composé [7], il se produit une substitution nucléophile sur le silicium. Contrairement aux substitutions nucléophiles se produisant sur le carbone, on observe un mécanisme en 3 étapes différent des mécanismes de type $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$. Ces trois étapes sont reproduites ci-dessous en utilisant une molécule silylée générique, où « GP » représente un groupe partant.



30. Proposer un mécanisme pour la formation du composé [7] en reproduisant le mécanisme du **Document 8**. On fera également apparaître les flèches courbes, les doublets non liants et les différents substituants. Décrire le type de réaction se produisant pour chacun des actes élémentaires (a), (b), (c).

31. Expliquer pourquoi ce mécanisme n'est pas observé lorsque le groupe partant est porté par un atome de carbone.

En présence d'une quantité catalytique d'APTS (acide para-toluènesulfonique), les composés [7] et [8] réagissent pour former le composé [9].

32. Proposer une structure pour le composé [9] ainsi que le mécanisme de sa formation.

Les conditions opératoires utilisées par T. Bach ont permis d'obtenir l'énantiomère de [9], qui après déprotection a conduit au fragment [1]. Ces étapes ne seront pas abordées ici.

Synthèse de la Bretonine B

Le fragment [1], dont la structure est donnée en début de problème, est modifié en quelques étapes en un composé [10], qui après réaction avec le fragment [2] forme l'intermédiaire [11].

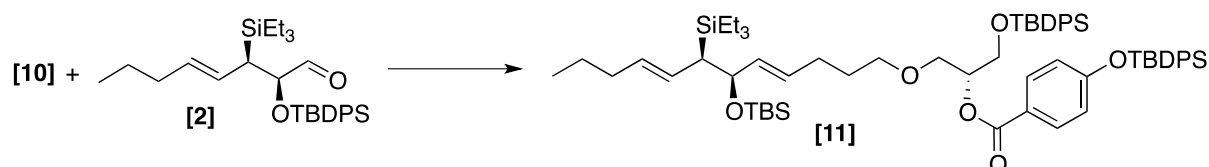


Schéma 3 : Obtention de l'intermédiaire [11].

33. Sachant que la réaction de formation de [11] est une réaction de Wittig, donner la structure du composé [10]. Quel sous-produit est obtenu dans cette réaction ?

34. Proposer une suite de réactions permettant la formation du composé [10] à partir du fragment [1].

Des ions fluorure F^- peuvent être générés en mélangeant l'acide fluorhydrique (HF) avec de la pyridine (voir Schéma 4). L'action de ces ions sur [11] conduit à un intermédiaire anionique [12] de formule brute $C_{28}H_{43}O_6Si^{3-}$, lequel est ensuite transformé en (+)-Bretonine B.

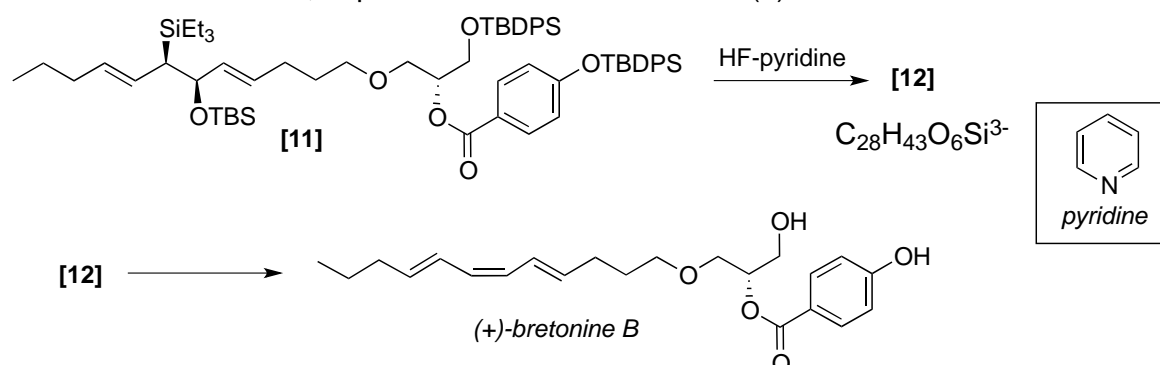


Schéma 4 : Obtention de la (+)-Bretonine B.

35. Donner l'équation de la réaction de formation des ions fluorure.

36. Proposer une structure de l'intermédiaire [12] en précisant le rôle des ions fluorure.

37. Expérimentalement, cette étape n'est pas effectuée dans des récipients en verre mais en Téflon®, un polymère de formule $(C_2F_4)_n$. Interpréter.

38. Les groupes –OTBDPS ont joué le rôle de groupe protecteur des fonctions alcool et phénol dans cette synthèse. Expliquer en quoi ces protections ont été nécessaires lors de la synthèse de la (+)-Bretonine B.

39. Quel autre rôle le silicium a-t-il joué dans la dernière étape de la synthèse ?

Fin de l'énoncé

Bibliographie :

Figures C et D (Document 5) adaptées de la figure 2 de *ChemSusChem* **2012**, 5, 177 – 180

Figure E (Document 6) adaptée de la figure 4 de *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, 170, 32 – 45