

Concours e3a
Session 2001
Epreuve de Chimie
Durée 3 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Dans ce problème, on se propose d'étudier le silicium, son élaboration et quelques propriétés physiques et chimiques. Les parties I et II sont de poids équivalents et très largement indépendantes.

.....

Données numériques pour l'ensemble du problème :

Les grandeurs standard sont données à $T = 298 \text{ K}$.

Numéros atomiques : $_{14}\text{Si}$, $_{3}\text{Li}$, $_{15}\text{P}$, $_{13}\text{Al}$

Masse molaire du Si : $28.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Rayon atomique du carbone $R_{\text{atom}}(\text{C}) = 77 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

Masse volumique du silicium cristallisé : $\rho = 2329 \text{ kg.m}^{-3}$

Conductivité du silicium : $\gamma = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; 1 eV (electron-volt) = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Enthalpies standard de formation et entropies standard absolues (kJ.mol^{-1}) supposées constantes en fonction de T :

	Si	SiO ₂	O ₂	Al	Al ₂ O ₃
$\Delta_f H^\circ (\text{J.mol}^{-1})$	0	-911	0	0	-1677
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	18,8	41,8	205,0	28,3	50,9

Température de fusion (T_f) et d'ébullition (T_e) sous 1 bar (K) :

	Si	Al
T_f	1683	933
T_{eb}	2503	2740

Energies de liaison (kJ.mol^{-1}) : Si—O = 796 ; Si—C = 451 ; Si—F = 553 ; Si —Cl = 406 .

I) Structure, propriétés physiques et obtention du Silicium

A) Atomistique-liaison chimique

1. Donner la configuration électronique de l'atome de silicium. Quelle est la valence du silicium ?
2. Dans la colonne de quel élément (base de la chimie organique) se trouve le silicium ? D'après leur position relative dans la classification périodique, comparer qualitativement leur rayon atomique et leur électronégativité.
3. A l'état naturel, le silicium se trouve sous forme d'oxyde de formule SiO₂, que l'on appelle silice. Justifier la stœchiométrie de cet oxyde en le supposant purement ionique.

B) Etude structurale

1. Le silicium cristallise dans le même système cristallin que le diamant. Décrire et dessiner la maille élémentaire de la structure.
2. Calculer le rayon de l'atome en pm en connaissant la masse volumique du silicium (voir données).
3. La silice a une structure covalente comme l'indique sa température de fusion (1610°C). Elle peut exister sous différentes formes cristallines (variétés allotropiques) comme le quartz (stable a température ambiante) mais aussi la cristobalite. La cristobalite a la structure suivante : les atomes de silicium sont placés comme ceux du carbone dans le diamant avec toujours un atome d'oxygène au centre d'une paire d'atomes de silicium. Quelle est l'unité anionique élémentaire que l'on appelle silicate dans cette structure ? Quelle est sa charge et sa géométrie ?

C) Conductivité

La conductivité d'un matériau est liée à la mobilité μ des porteurs de charge par la relation :

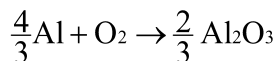
$\gamma = n e \mu$ ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C et n , densité volumique des porteurs de charge). On rappelle que celle d'un métal est de l'ordre de $\gamma = 10^7 \text{ Sm}^{-1}$, celle d'un isolant est de l'ordre de $\gamma = 10^{-16} \text{ Sm}^{-1}$.

1. Etant donnée (page 1) la valeur de la conductivité du silicium, en déduire la propriété électrique du silicium.
2. Dessiner et expliquer simplement le diagramme énergétique de bandes d'un métal et du silicium. Définir ce qu'est la bande interdite. Sa largeur vaut 40 fois l'énergie thermique ($k_B T$) à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$). La convertir en unité électron-volt (eV).
3. Dans le silicium, la conductivité résulte du double déplacement des électrons (n^- par unité de volume) et des trous résultants (n^+ par unité de volume) dans un champ électrique. Donner l'expression littérale de la conductivité avec μ^- et μ^+ les mobilités des porteurs de charge, respectivement négatifs et positifs. Quelle relation lie n^- et n^+ dans le silicium pur que l'on dit intrinsèque ? En déduire la densité volumique des porteurs de charge, dont les mobilités valent $\mu^+ = 0,05 \text{ S.I.}$ et $\mu^- = 0,13 \text{ S.I.}$ à 300K.
4. En déduire le nombre d'électrons libres par atome de silicium ; comparer quantitativement ce résultat avec le nombre d'électrons libres par atome d'un métal tel que le lithium.
5. Pourquoi la conductivité du silicium augmente-t-elle avec la température ? La conductivité du lithium suit-elle la même monotonie ? Justifier.
6. Dans le réseau du silicium, on peut remplacer certains atomes par des atomes de structure électronique voisine, comme par exemple le phosphore P. Le silicium est alors dit dopé à raison ici de 5 ppm (1 ppm = 1 atome pour un million). En déduire dans ce cas, le nombre d'électrons libres par atome de silicium dopé. Comparer à celui du silicium intrinsèque. A-t-on amélioré la conductivité ?

D) Obtention du silicium par métallothermie : diagramme d'Ellingham

1. Déterminer l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ_1$, de la réaction (1) en fonction de la température : $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ (1)
2. Après avoir rappelé l'expression générale de la variance d'un système chimique en équilibre, déterminer la variance de (1). Que peut-on déduire de la valeur de la variance ?
3. On définit les droites d'équation $y = RT \ln(P_{\text{O}_2} / P^\circ)$ où P° est une pression de référence. La courbe $\Delta_r G^\circ_1 = f(T)$ permet de définir trois zones : $y = \Delta_r G^\circ_1$, $y > \Delta_r G^\circ_1$ et $y < \Delta_r G^\circ_1$. Définir pour chacune de ces trois zones la nature des systèmes silice-silicium pouvant exister (on justifiera soigneusement la réponse en précisant en particulier s'il s'agit de zones d'existence exclusive ou de co-existence des espèces)
4. Application à l'élaboration du silicium

Le diagramme d'Ellingham de l'aluminium correspond à la réaction (2) :



et est résumé par les deux relations suivantes :

$$\Delta_r G^\circ_2 = -1118 + 0,209 T \quad (T < 933 \text{ K})$$

$$\Delta_r G^\circ_2 = -1132 + 0,224 T \quad (T > 933 \text{ K})$$

A quel phénomène physique correspond cette température $T = 933 \text{ K}$? En traçant les

diagrammes d'Ellingham de l'aluminium et du silicium entre $300 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$, montrer qu'il est possible d'obtenir du silicium en réduisant la silice par de l'aluminium et indiquer les conditions d'obtention.

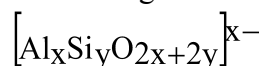
II) Propriétés chimiques des dérivés du silicium

A) Utilisation des oxydes de silicium en catalyse

1) Description du catalyseur

- a) Définir un catalyseur en vous aidant d'un diagramme énergétique général, sans puis avec catalyseur.
- b) Donner la définition particulière de la catalyse hétérogène.

- c) Les aluminosilicates sont des silicates dans lesquels des atomes d'aluminium se substituent à certains atomes de silicium et sont de formule générale :

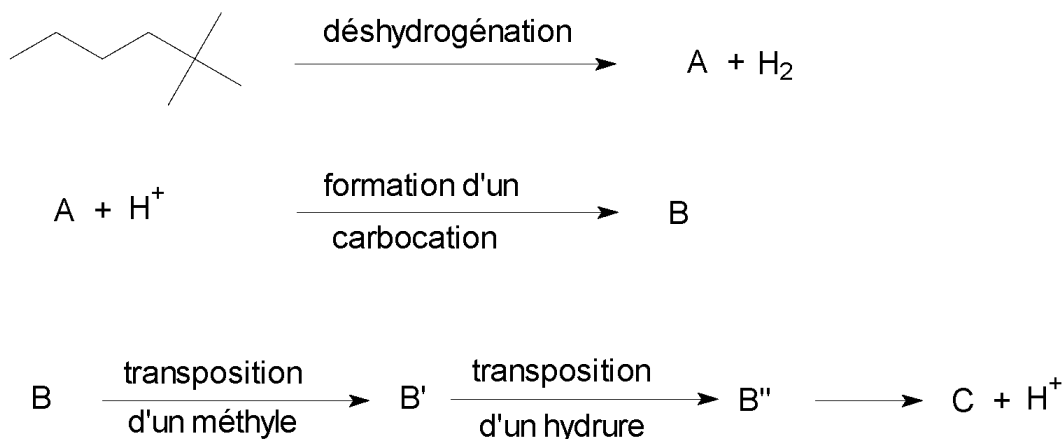


Quelle est la valence normale d'un atome d'aluminium ? Justifier alors le caractère anionique des aluminosilicates alors que la silice est neutre.

Pour compenser cette charge, on introduit des contre-ions, par exemple des protons. Le matériau est alors fortement acide et peut catalyser des réactions de craquage ou de réformage des hydrocarbures, chimie à la base des raffineries pétrolières.

2) Réformage catalytique

Voici un exemple de type de réactions se produisant lors du processus de réformage catalytique sur un catalyseur de type aluminosilicate protoné décrit ci-dessus.



- La première étape conduit à plusieurs isomères dont on précisera la formule développée. Le composé A est le produit majoritaire à l'équilibre. En utilisant une règle de stabilité classique pour le type de fonction obtenue, en déduire A.
- Dans la deuxième étape, d'où proviennent les protons ? Quelle est la structure du carbocation majoritaire formé B ?
- Les composés B' et B'' sont des isomères de B et résultent d'un réarrangement structural par déplacement (transposition) d'un substituant. Les identifier sachant que B, B' et B'' appartiennent aux trois classes possibles des carbocations. Le carbocation B'' a une géométrie particulière. La décrire.
- Donner la structure du produit insaturé C.
- Pourquoi le passage de A à C est-il dit catalytique ?
- On définit l'indice d'octane comme étant le pourcentage d'iso-octane dans un mélange de n-heptane et d'iso-octane de référence ayant les mêmes propriétés de combustion que le mélange d'hydrocarbures que l'on étudie. Le comburant le plus efficace au niveau des moteurs doit-il avoir un grand ou faible indice d'octane ?
- Le passage de A à C induit quelle variation sur l'indice d'octane ? En déduire alors l'intérêt économique du processus de réformage catalytique schématisé ci-dessus .

B) Utilisation du silicium en chimie organique : initiation à l'hétérochimie

Dans cette partie, on considèrera que les réactions sont du même type lorsqu'on remplace un carbone par un silicium, mais avec une cinétique et une thermodynamique éventuellement modifiées.

1) Ethers d'énol silylés : formation

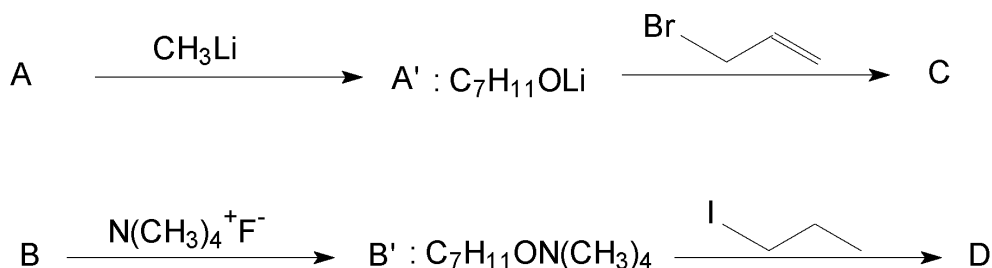
Les deux réactions ci-dessous donnent les éthers d'énol silylés A et B dans des proportions différentes indiquées sur le schéma :

- Action de LDA (di-isopropylamidure de lithium) de formule : $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NLi}$.

Justifier son rôle chimique du fait de sa structure ? Ecrire le mécanisme d'attaque sur la 2-méthylcyclohexanone de départ. Justifier la formation sélective de l'énolate précurseur du produit B par rapport au produit A.

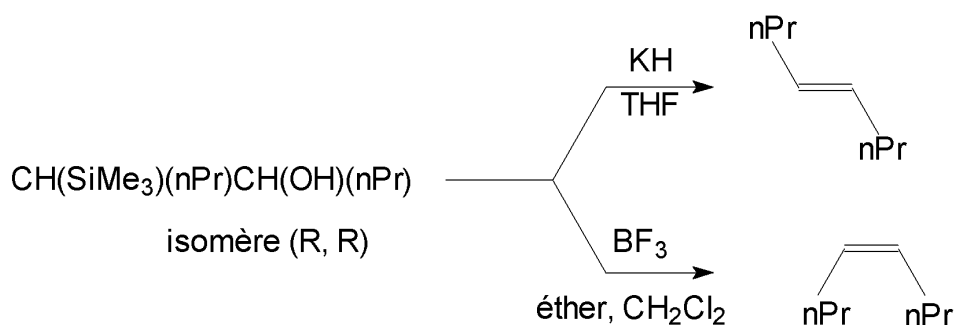
- Rappeler la notion de contrôle cinétique et thermodynamique d'une réaction. En déduire entre A et B le produit cinétique et le produit thermodynamique ?
- L'action de Me_3SiCl (triméthylsilane) en deuxième étape dans le premier cas et directement dans le deuxième cas est généralement décrite comme un piégeage de l'énolate par formation d'une liaison O-Si thermodynamiquement très stable (voir son énergie de liaison dans les données) . Quel type de réaction parasite entre énolates bloque-t-on ainsi ?

2) Ethers d'énol silylés : réactivité



- Dans les réactions ci-dessus, la première étape consiste en la coupure d'une même liaison. Laquelle ?
- Cette première étape, dite de déprotection, utilise des nucléophiles. Identifier ces nucléophiles dans les deux réactions. Proposer un mécanisme et identifier les sels intermédiaires A' et B'. A l'aide des énergies de liaison Si-X données en introduction, justifier la faisabilité des deux réactions sachant que les deuxièmes produits non précisés sur le schéma sont des gaz.
- Quelle est la dénomination générale de la seconde étape ? Ecrire les mécanismes et identifier les produits C et D.

3) Réactivité stéréosélective des β -hydroxysilanes



L'isomère de configuration (R,R) du β -hydroxysilane ci-dessus, donne l'alcène di-substitué cis ou trans selon qu'il est traité en milieu acide ou basique.

- Dessiner l'isomère (R,R) défini ci-dessus en représentation de Newman, puis de Cram.
- Dans les deux modes opératoires proposés, préciser le réactif acide et basique. De quel type d'acidité et de basicité s'agit-il ? Ecrire dans les deux cas la réaction acide-base préliminaire avec la fonction alcool du β -hydroxysilane.
- A quel type de réaction générale correspond l'obtention de l'alcène ensuite?
- Pour la réaction en milieu basique, justifier le passage par un intermédiaire de conformation privilégiée induite par la présence du silicium, permettant ainsi d'expliquer la stéréosélectivité de cette réaction.