

PCSI DS n°4/Concours blanc : Cristallographie et chimie organique

Durée : 2h15

Ce sujet est composé **de quatre exercices indépendants**. L'usage de la calculatrice est **autorisé**. Une durée approximative pour chaque partie est proposée.

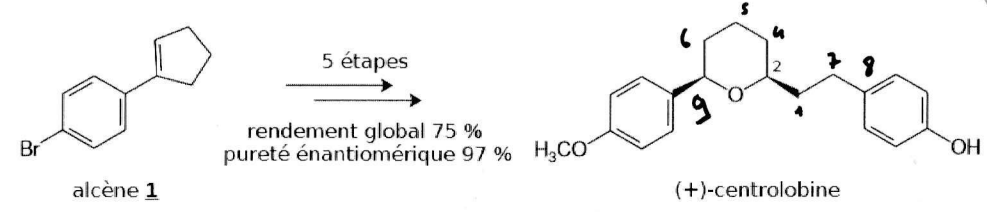
Dans le cas où vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, signalez-le lisiblement sur votre copie, proposez la correction et poursuivez le devoir en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

Il vous est demandé de respecter la numérotation imposée par l'énoncé et d'apporter le plus grand soin à la rédaction. Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées. De plus, aucun point ne sera attribué à toute réponse non justifiée ou application numérique sans unité.

EXERCICE 1 : CHIMIE ORGANIQUE (35min)

On s'intéresse dans ce problème à l'élaboration de la (+)-centrolobine, molécule naturelle extraite du cœur de l'arbre *Centrolobium robustum*, possédant une activité anti-inflammatoire et antibactérienne. Cette synthèse énantiosélective a été proposée par l'équipe de H. Fujioka, de l'Université d'Osaka



La (+)-centrolobine est représentée ci-dessus

1. La molécule de (+)-centrolobine est-elle chirale ? Détailler le raisonnement.

0,5
Oui elle est chirale car non superposable à son image dans un miroir plan.

2. Combien possède-t-elle de stéréoisomères (on ne la compte pas dans ses propres stéréoisomères) ?

0,5
Il y a 2 C* donc elle possède $2^2 - 1 = 3$ stéréoisomères.

3. Que signifie le signe (+) dans le nom de la molécule ? Avec quel appareillage est-il possible d'accéder à la grandeur physique correspondante ?

1
(+) signifie dextrogyre : déviation vers la droite du plan de polarisation d'une lumière polarisée 0,75
Appareil: polarimètre de Laurent 0,25

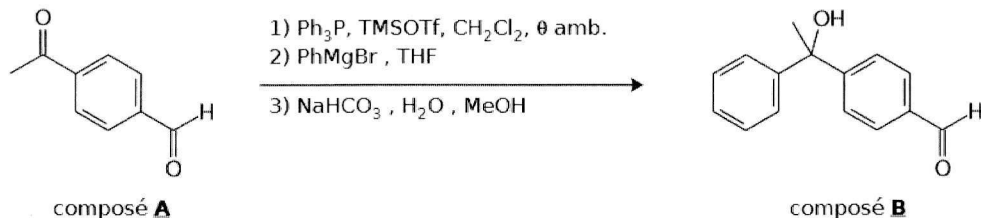
5. Donner le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome de carbone numéroté 2 de la (+)-centrolobine sur la figure, en détaillant le raisonnement effectué.

1
D'après les règles CIP

 donc C₂ est (S)

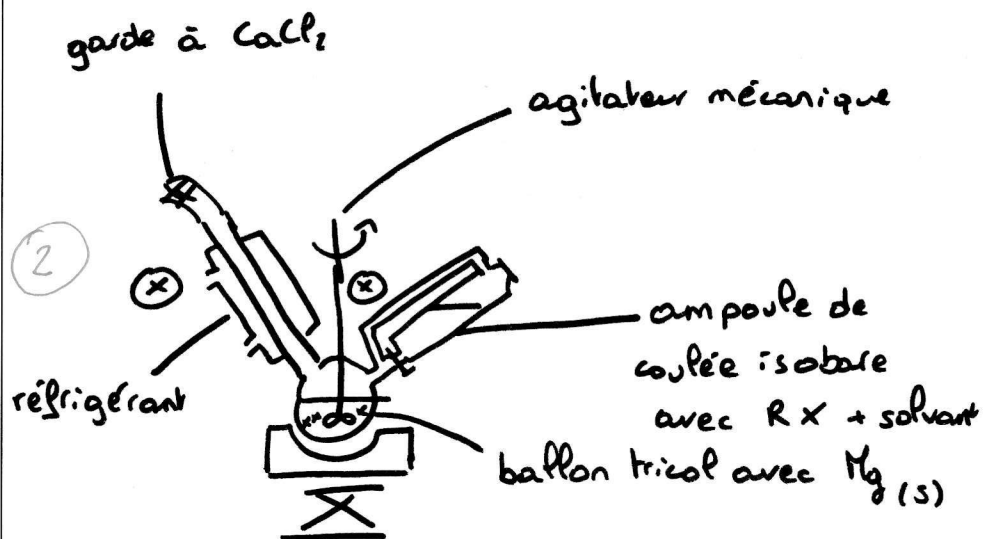
Considérons la transformation schématisée sur la figure ci-après. Le composé A est traité par 1,2 équivalents molaires de triphénylphosphane PPh₃ et 1,2 équivalents molaires de triflate de triméthylsilyle Me₃SiOTf (l'anion triflate est l'un des meilleurs groupes partants qui existent), en solution dans le dichlorométhane. Après agitation pendant une heure à température ambiante, une solution de bromure de phénylmagnésium dans le tétrahydrofurane (THF) est ajoutée (trois équivalents molaires).
Après agitation pendant quinze minutes à température ambiante, on ajoute une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium et du méthanol (qui remplace l'hydrolyse acide). Après purification, le composé B est isolé.

AIDE : quand on parle d'équivalent on parle de proportion molaire : vous pouvez vous dire qu'un équivalent équivaut à 1mole.



6. Rappeler le schéma annoté et les conditions expérimentales permettant la préparation de la solution de bromure de phénylmagnésium avec un bon rendement.

SCHEMA :



CONDITIONS

* chasse à H_2O :

- verrerie séchée à l'étuve
- solvant anhydre
- garde à $CaCl_2$

* chasse à O_2 : circulation gaz inerte

* éviter couplage de Wurtz : ajout goutte à goutte de RX sur $Mg(s)$ à l'aide d'une ampoule de coulée isobare.

(2)

7. Pourquoi choisit-on le THF (on aurait pu tout aussi bien utiliser de l'éthoxyéthane Et_2O - éther diéthylique) et pas le pentane comme solvant ?

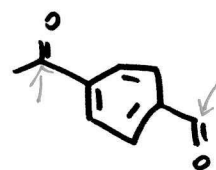
THF :



il faut un solvant base de Lewis pour stabiliser $R-Mg-X$ (acide de Lewis)

(1)

8. Quels sont les sites de A susceptibles de réagir avec l'organomagnésien. En conséquent par quel terme peut-on qualifier la réaction.



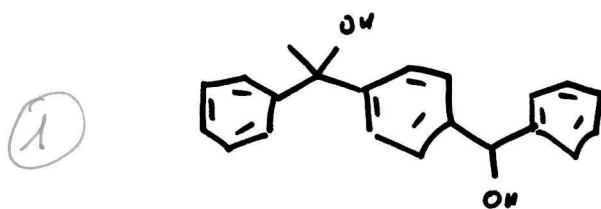
il y a 2 sites réactifs \Rightarrow la réaction est donc régiosélective.

(1)

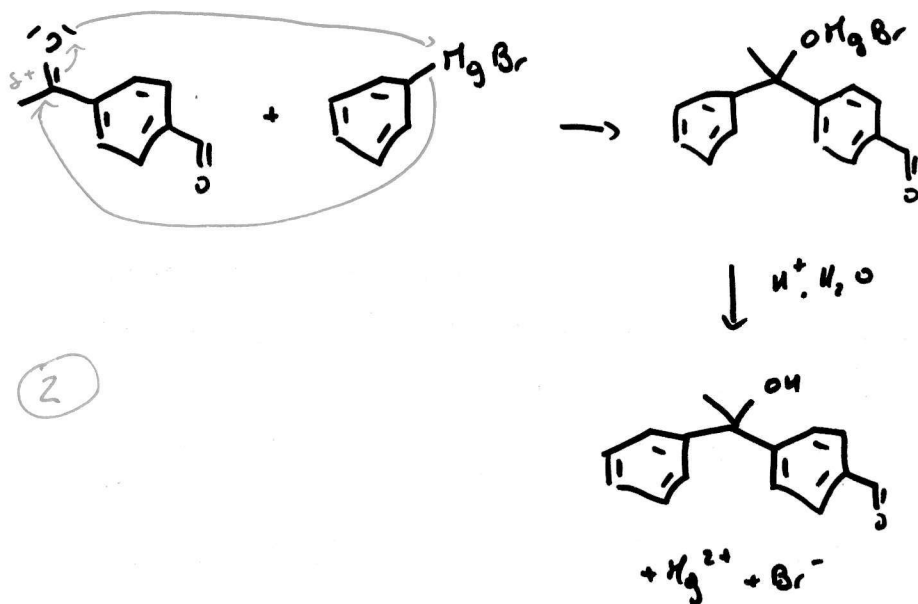
(0,5)

9. Quel aurait été le produit obtenu par ajout d'un excès d'organomagnésien au composé A, en l'absence des deux additifs introduits par les auteurs (PPh₃, TMSOTf) avant l'ajout de l'organomagnésien ? Détailler le raisonnement.

Ces 2 sites auraient réagi on aurait donc obtenu



10. Proposer un mécanisme pour la réaction entre l'organomagnésien et le groupe carbonyle cétonique du composé A en considérant une hydrolyse acide.



EXERCICE 2 : CINABRE (20min)

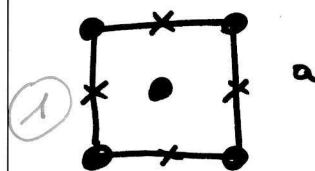
Les minerais les plus riches en mercure contiennent du cinabre ou sulfure mercurique, HgS. Le cinabre, HgS, cristallise, pour une de ses variétés cristallines, dans une structure de type NaCl déformée (anions en CFC et cations dans les sites octaédriques), de paramètre de maille cubique noté a .

Données $R(\text{Hg}^{2+}) = 0.120\text{nm}$ $R(\text{S}^{2-}) = 0.170\text{nm}$

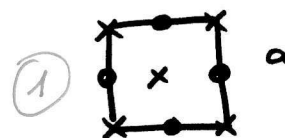
1 Représenter, en distinguant clairement les cations sodium des anions chlorure, pour la maille conventionnelle de type NaCl, supposé cristal ionique parfait, les ions dont les centres se situent :

- dans un plan correspondant à une face du cube ;
- dans un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
- dans un plan contenant deux arêtes n'appartenant pas à la même face.

Face du cube $\bullet \text{S}^{2-}$ $\times : \text{Hg}^{2+}$

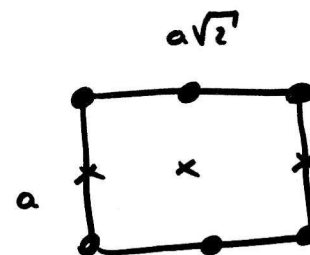


Plan parallèle à une face



Plan contenant 2 arêtes n'appartenant pas à la même face

(1,5)



2 Calculer le nombre de motifs par maille ainsi que la coordinence cation-anion pour la structure de type NaCl.

1

$$N_{S^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$N_{Hg^{2+}} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

4 motifs/maille (0,5)

• coordinence = 6 car cations dans les sites O. (0,5)

3 Evaluer le paramètre de maille a et donner l'expression littérale de la masse volumique du cinabre, HgS, dans l'hypothèse où sa structure cristallographique est de type NaCl.

1,0

• contact anion-cation sur une arête

$$a = 2R(Hg^{2+}) + 2R(S^{2-})$$

$$\rho = \frac{4 \times M_{HgS}}{N_A a^3}$$

$a = 0,58 \text{ nm}$ (0,5)

4 Dans l'hypothèse d'une tangence cation-anion et d'une non-tangence anion-anion pour la structure NaCl, quelle inégalité vérifie le rapport des rayons $\frac{R_{Na^+}}{R_{Cl^-}}$

1,5

Non tangence sur la diag d'une face $a\sqrt{2} \geq 4R^-$ (0,5)

Or $a = 2(R^+ + R^-)$ $2\sqrt{2}(R^+ + R^-) \geq 4R^-$

$$\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{2} - 1$$
 (1)

5 Est-il possible d'envisager une structure de type NaCl pour le cinabre, HgS ? Justifier la réponse.

1

$$AM: \frac{R(Hg^{2+})}{R(S^{2-})} = 0,706 > \sqrt{2} - 1 = 0,41 \Rightarrow \text{structure possible}$$

EXERCICE 3 : MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (45min)

La microscopie en champ proche tire profit de phénomènes physiques qui ont un effet notable sur des gammes de distances inférieures au micromètre. Il est ici proposé l'étude de deux instruments permettant d'imager des surfaces avec une résolution inférieure à 10 nm : le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) et le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope). Le but est de comparer les propriétés du silicium et du nitrure de silicium Si_3N_4 , deux matériaux durs, afin d'affecter à chacun de ces matériaux un mode d'utilisation.

Données thermodynamiques :

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

Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Données spécifiques :

Masse volumique du silicium : $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse molaire du silicium : $M = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(N^{3-}) = 140 \text{ pm}$

Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(Si^{4+}) = 27 \text{ pm}$ (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)

Énergie de liaison Si-Si : $D_{Si-Si} = 225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Électronégativité : $\chi(N) = 3,04$ $\chi(Si) = 1,90$

A. Cristallographie du silicium et du nitrure de silicium

Le silicium forme une structure de type diamant, c'est à dire une structure cubique faces centrées d'atomes de silicium, avec occupation d'un site tétraédrique (noté T) sur deux par un atome de silicium.

1. Définir les sites interstitiels. Sur les figures 1, 1bis et 1ter ci-après quels sont les numéros correspondants aux sites T ? aux sites octaédriques d'une maille cubique faces centrées ?

sites interstitiels : espaces vacants au centre d'un tétraèdre (site T) ou octaèdre (site O) formés par des atomes en contact (1)

sites T : 28, 29, 30, 31, 38, 39, 40 et 41 (1,5)

sites O : 2, 4, 6, 8, 10, 11, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 (2,5)

2. En déduire, dans une structure cubique faces centrées (cfc), le nombre de sites T et de sites O appartenant en propre à la maille

$N_T = 8$ sites T par maille
 $N_O = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ sites O par maille

3. En déduire la population de la maille de type diamant du silicium en détaillant le calcul. Préciser la coordinence de l'atome de silicium dans la structure.

$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$
 1 site T sur 2
coordinence = 4 car site T

4. Écrire la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon $r(\text{Si})$ de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.

contact sur le $\frac{1}{4}$ de diag du cube
 $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2R$

5. A partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon $r(\text{Si})$ est de 118 pm.

$\rho = \frac{4 M_{\text{Si}}}{N_A a^3}$ donc $a = \sqrt[3]{\frac{4 M_{\text{Si}}}{N_A \rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 28,1 \cdot 10^{-3}}{N_A \times 2,33 \cdot 10^3}}$
 $a = 354,4 \text{ pm}$ $R = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 118 \text{ pm}$

6. Calculer la compacité de la structure. Commenter.

$C = \frac{V_{\text{occ}}}{V_m} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{8}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16}$
 $C = 0,34$

structure peu compacte

7. Comment expliquer que le silicium soit un matériau très dur ? Pour ce faire, on détaillera la nature de la liaison Si-Si dans la structure.

Matériau très dur car la liaison est forte (99 centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) c'est sûrement une liaison covalente: mise en commun de 2 électrons de valence.

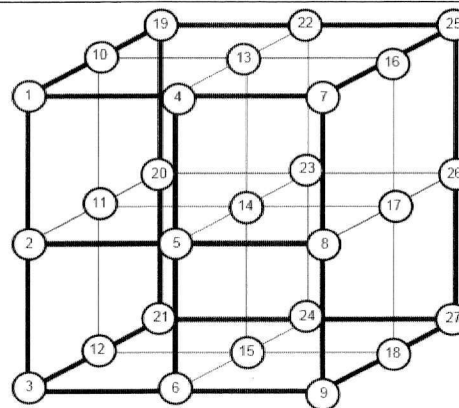


Figure 1. Structure cubique faces centrées

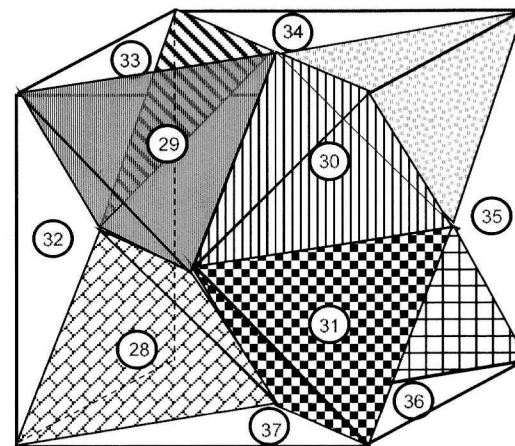


Figure 1bis. Structure cubique faces centrées

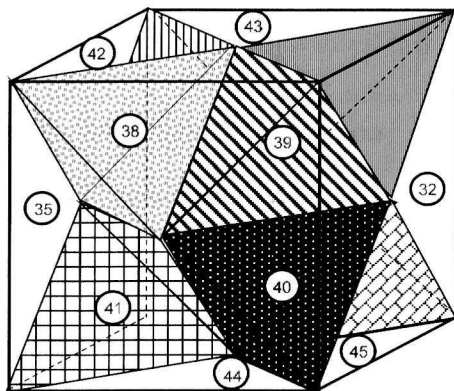


Figure 1ter. Rotation de 180° de la figure 10 bis

Le nitrure de silicium, quant à lui, cristallise sous trois variétés dont l'une est appelée gamma. Cette dernière est une structure spinelle, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées d'ions nitrure N^{3-} , dans laquelle les ions de Si^{4+} occupent $1/8^{\text{ème}}$ des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

8. Le nitrure de silicium peut exister à l'état solide sous différentes variétés cristallines. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

c'est l'allotropie.

9. L'occupation des sites T et O est-elle cohérente avec la stœchiométrie de Si_3N_4 ?

$$\begin{aligned}
 N(N^{3-}) &= 4 \text{ car cfc} \\
 N(Si^{4+}) &= \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 4 = 3
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} N(N^{3-}) \\ N(Si^{4+}) \end{aligned}} \right\} \text{stœchiométrie } Si_3N_4 \text{ OK!}$$

10. Dans une structure cfc, l'habitabilité des sites T est inférieure à celle des sites O. Déterminer l'habitabilité (rayon) des sites T en détaillant le calcul. Sachant que les alliages Si_3N_4 sont des alliages d'insertion, en déduire le rayon maximal de l'ion Si^{4+} . Est-ce cohérent avec les données ?

cfc : contact sur diag d'une face $a\sqrt{2} = 4R(N^{3-})$

sites T : au max contact sur $\frac{1}{4}$ diag du cube

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R(N^{3-}) + R_T$$

$$R_T = R(N^{3-}) \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 31,5 \text{ pm}$$

Or $R(Si^{4+}) = 27 \text{ pm}$ (site T) \Rightarrow c'est cohérent.

11. Quelle est la nature de la liaison entre Si^{4+} et N^{3-} ? Citer deux propriétés que la liaison confère au matériau et permettant de justifier l'utilisation de la pointe en nitrure de silicium en mode « contact » de l'AFM.

c'est une liaison ionique qui est forte et non dirigée

\Rightarrow matériau dur compatible avec le mode contact

EXERCICE 4 : LE GRAPHENE (30MIN)

Le graphène est un cristal bidimensionnel constitué d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. En appliquant un simple morceau de Scotch sur un cristal de graphite, les physiciens Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi en 2004, à isoler et à observer un feuillet unique du graphène.

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 bar = 10^5 Pa $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

A. Digramme de phases du carbone

Le carbone solide existe sous deux variétés allotropiques aux propriétés physico-chimiques très différentes : le diamant (dur, cassant, transparent, isolant) et le graphite (mou, noir, conducteur). On donne sur la figure le diagramme d'état du carbone

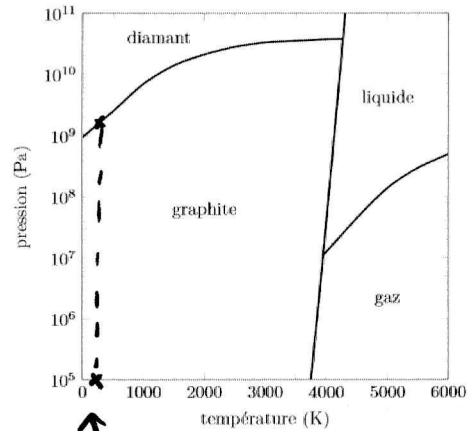


Figure 8 Diagramme de phases du carbone

A.1.. Quelle est la forme stable du carbone à 0°C sous 1 bar ?

1 bar = 10^5 Pa
 $0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$

on est dans le domaine de graphite

A.2. Sous quelles pressions le graphite peut-il se transformer en diamant ? Où peut-on rencontrer de telles pressions ?

En restant à 0°C il faut monter vers $2 \cdot 10^9 \text{ Pa}$

on peut rencontrer ces pressions dans l'intérieur de la Terre.

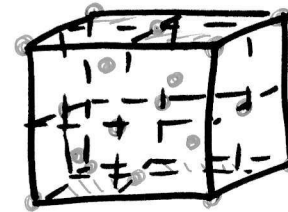
A.3. Comment expliquer que des diamants puissent être achetés dans des bijouteries ?

Ils sont métastables. La transformation en carbone graphite est bloquée par la cinétique

B. Structure cristallographique du diamant

Le diamant cristallise dans une structure cubique telle que les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées et occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

B.1. Dessiner la maille



B.2. La masse volumique du diamant vaut $3520 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En déduire la distance séparant deux atomes de carbone.

$$\rho = \frac{8 \cdot M_C}{N_A \cdot a^3} \quad a = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{N_A \cdot 3520}} = 356 \text{ pm}$$

$$\text{distance} = \frac{1}{4} \text{ de diag du cube} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = \underline{154 \text{ pm}}$$

C. Structure cristallographie du graphite et comparaison

Le graphite présente une structure en feuillets superposés de type ABAB. Au sein d'un même feuillet, les atomes de carbones ont une géométrie trigonale plane avec des angles de 120° et des longueurs de 141 pm . La maille hexagonale associée est représentée figure 9.

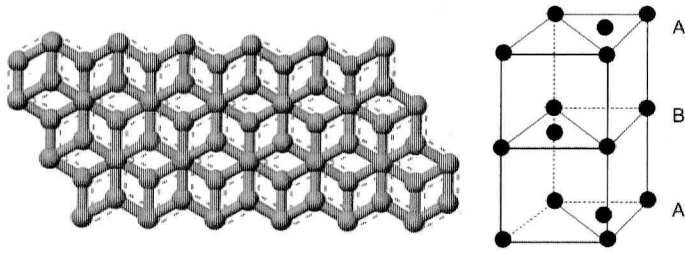


Figure 9 À gauche : représentation schématique des feuillets du graphite vus de dessus. À droite : maille hexagonale du graphite

C.1. Déterminer le nombre d'atomes en propre par maille

0.5

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ atomes / maille}$$

face arêtes

C.2. La densité du graphite étant comprise entre 2.09 et 2.23 en déduire une fourchette pour la distance entre deux feuillets.

2.5

$$\rho = \frac{2.09 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{2.23 \cdot 10^3}$$

$$\rho = \frac{4 \cdot M}{N_A \sqrt{3} a^2 \cdot d} \quad a = 141 \text{ pm}$$

$$V_m = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot 2d = C \quad d = \underline{335 \text{ pm}}$$

C.3. En comparant les différentes distances entre atomes de carbone rencontrés dans cette partie, discuter la nature des liaisons C-C dans le diamant, dans les feuillets du graphite et entre les feuillets du graphite. Commenter.

1

Pour le diamant : liaisons covalentes
 Pour le graphite : ds les feuillets : covalentes
 entre les feuillets : vdw

D. Du graphite au graphène

Le graphène correspond à un unique feuillet d'atomes de carbones constituant le graphite. La figure 10 explique comment obtenir un tel feuillet à partir d'un bloc de graphite (tiré d'une mine de crayon par exemple) et d'un morceau de ruban adhésif

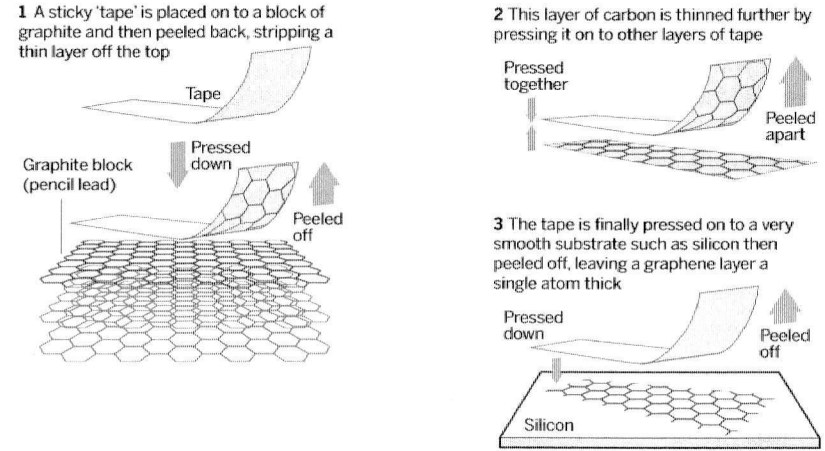


Figure 10 Illustration extraite de l'article *Faster, stronger, bendier* de Clive Cookson, publié dans *Financial Times* du 28 janvier 2013

D.1. A partir d'arguments qualitatifs uniquement, justifier la faisabilité d'un tel procédé.

1.5

Liaisons fortes en dans un feuillet => "incassable"
 et faibles entre les feuillets => "détachables"
 il faut que l'adhérence soit meilleure sur le silicone
 plutôt que le ruban adhésif

D.2. Dans le domaine de la recherche, le graphène est particulièrement étudié pour ses propriétés électroniques exceptionnelles. Comment expliquer simplement les propriétés conductrices du graphène ?

1

Chq atome de C est relié à 3 atomes de C
 => il y a 1e⁻ de valence libéré par atome de C
 pour la conduction.