

# Silicium : de l'âge de pierre aux nanotechnologies

Élément le plus abondant sur terre après l'oxygène (27,6%), le silicium n'existe pas dans la nature à l'état libre. On le trouve principalement, sous forme de dioxyde, dans la silice et dans les silicates (feldspaths, kaolinite par exemple...). Son nom vient du latin *silix* – caillou. Antoine Lavoisier avait soupçonné son existence en 1787, mais il ne fut isolé, dans un état de pureté suffisant pour entreprendre son étude, qu'en 1823 par Jöns Jacob Berzelius.

Utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe comme composant essentiel du verre, du ciment ou des céramiques, le silicium pur est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans les circuits intégrés. Le silicium est également un élément essentiel en biologie, bien que présent dans le monde animal et végétal à l'état de trace. Dans le règne animal, la molécule la plus riche en silicium est l'acide hyaluronique. Dans les mers, les diatomées, microorganismes présents dans le plancton, participent au cycle géochimique du silicium ; ils y utilisent la silice pour générer leur membrane externe. En raison des analogies entre silicium et carbone, les chimistes ont songé au début du XX<sup>ème</sup> siècle à bâtir une « chimie organique » de l'élément silicium ; celle-ci s'articule autour de son affinité pour l'oxygène.

Différents aspects de la chimie du silicium sont abordés au cours de ce problème, qui a trait à son intervention dans des catalyseurs tels que les zéolithes, son élaboration industrielle pour des applications dans le domaine des supraconducteurs (élaboration de composants pour cellules photovoltaïques) et son utilisation dans la fabrication de diodes moléculaires.

*Le présent problème est constitué de trois parties strictement indépendantes, elles-mêmes divisées en thématiques et savoir-faire très distincts.*

*Les données numériques sont regroupées au début de l'énoncé. La feuille de papier millimétré, fournie avec cet énoncé, est à rendre avec la copie et peut être utilisée pour traiter la question A.3.2.b.*

## Données

### Constantes physiques :

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,110 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8,85418 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^4.\text{A}^2$
Charge élémentaire	$q_e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

## Données relatives à quelques éléments chimiques :

	Al	Si	Na	H	O	Fe	P	Ti	B	C	F	N
$Z^a$	13	14	11	1	8	26	15	22	5	6	9	7
$M^b$	26,98	28,09	22,99	1,01	16,00	55,85	30,97	47,88	10,81	12,00	19,00	14,00
$\chi^c$	1,6	1,8	0,9	2,2	3,4	1,8	2,2	1,5	2,0	2,5	4,0	3,1

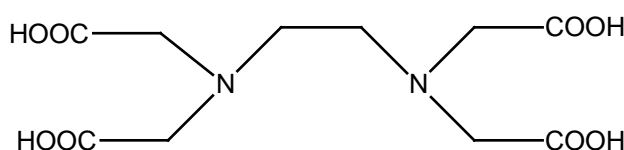
<sup>a</sup> Numéro atomique ; <sup>b</sup> Masse molaire atomique ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ; <sup>c</sup> Électronégativité selon Pauling

## Énergies de dissociation de liaison

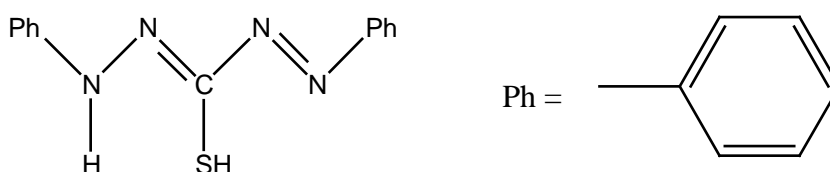
$$D_{H-F} = 565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; D_{Si-H} = 294 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; D_{Si-F} = 590 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; D_{Si-Si} = 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## Formules brutes et développées de quelques ligands organiques :

EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) :  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$       acide éthylène-diamine-tétracétique



Dithizone ( $\text{HDz}$ ) :  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$



## Constantes d'acidité ( $pK_a$ ) à 25°C de quelques couples acido-basiques de Brønsted dans l'eau :

Couple acide/base	$\text{HF}/\text{F}^-$	Dithizone <sup>a</sup>	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2^b$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$
$pK_a$	3,45	4,8	9,25	10,5	12
Couple acide/base	pyridinium/pyridine		EDTA ( $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ )		
$pK_a$	5,16		1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,2		

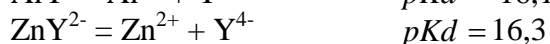
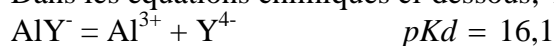
<sup>a</sup> Il s'agit du  $pK_a$  du couple thiol/thiolate de la dithizone

<sup>b</sup> R = groupe alkyle

On rappelle que le produit ionique de l'eau à 25°C est  $K_e = 10^{-14}$ .

## Constantes de dissociation de quelques complexes en solution aqueuse à 25°C :

Dans les équations chimiques ci-dessous, Y fait référence à l'EDTA



### Constantes de précipitation en solution aqueuse à 25°C :

$$pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32$$

$$pK_s(\text{Hg}_2\text{SO}_4) = 6,25$$

$$pK_s(\text{K}_2\text{SO}_4) = -0,116$$

### Potentiels standard d'oxydation à 25°C, $pH = 0$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

Couple redox	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
E <sup>0</sup> (V)	1,776	1,230	0,796	0,682

On prendra  $\frac{RT}{nF} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$  à 25 °C pour les calculs électrochimiques.

### Données thermodynamiques concernant quelques éléments et leurs composés à 25°C :

$\Delta_f H^0$  enthalpie standard de formation

$S^0$  entropie molaire standard

$C_p^0$  capacité calorifique molaire standard à pression constante

$T_{fus}$  ( $T_{vap}$ ) température de fusion (d'ébullition) sous 1 bar

$\Delta_{fus} H^0$  ( $\Delta_{vap} H^0$ ) chaleur latente ou enthalpie molaire standard de fusion (d'ébullition) à 25°C

Corps simple ou composé	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_p^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$T_{fus}$ (K)	$\Delta_{fus} H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$T_{vap}$ (K)	$\Delta_{vap} H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
O <sub>2</sub> (g)		205,1	29,4	54,6		90,0	
C(s) (graphite)		5,7	8,5	3925		5100	
CO(g)	-110,5	197,7	29,1	74	0,8	81,5	6
CO <sub>2</sub> (g)	-395,5	213,7	37,1	216,4	8,3	194,5(sub)	
Fe <sub>8</sub> (s)		27,3	25,1	1808	15,1	3023	351
FeO(s)	-266,1	57,5	48,1	1693	31,4		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824,0	87,4	103,8	1565			
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1118,4	146,4	143,4	1841 (d)	138,1		
Si(s)		18,8	20,0	1683	46,0	2628	297,0
SiO <sub>2</sub> (s)	-910,9	41,8	44,4	1883	8,5	2503	8,5
Al(s)		28,3	24,4	933	10,9	2740	284,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675,7	50,9	79,0	2318	108,8	3253	
Ti(s)		30,7	25,0	1948	16,0	3533	429
TiO <sub>2</sub> (s)	-944,7	50,3	55,0	2128	66,9	2773	
P(s)		41,1	23,8	317	0,6	553	12,4
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (s)	-2984,0	228,9	211,7	853		573 (sub)	
B(s)		6,5		2313	15,9	2823 (sub)	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1263,4	54,0		733	22,0	2133	

## Nombre d'onde $\sigma$ (en $\text{cm}^{-1}$ ) des vibrations de valence de quelques groupes fonctionnels

Liaison	$\text{C}_{\text{tétra}}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{di}}\text{-H}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$
$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2800-3000	3000-3100	3300-3310	2100-2150	1625-1685	1000-1250
Intensité	fort	moyen	faible	faible	moyen	fort
Liaison	$\text{C}=\text{O}$ anhydride	$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{RCOCl}$ ) <sup>a</sup>	$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{RCO}_2\text{R}'$ ) <sup>a</sup>	$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{RCOH}$ ) <sup>a</sup>	$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) <sup>a</sup>	$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{RCOR}'$ ) <sup>a</sup>
$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1700-1840	1770-1820	1700-1740	1650-1730	1680-1710	1650-1730
Intensité	fort (2 bandes)	fort	fort	fort	fort	fort

<sup>a</sup> R et R' représentent des groupements alkyles.

## Déplacement chimique (en ppm) de quelques protons en RMN $^1\text{H}$

Proton	$-\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{C}=\text{CH}-$	$-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}$	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}$	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$
$\delta$ (ppm)	5,3	5,1	5,9	2,2	1,3

## Partie A : Zéolithes et catalyse

Les zéolithes sont des tectosilicates hydratés dont la charpente aluminosilicique présente de grandes « cages », communiquant par des « tunnels » plus ou moins larges, dans lesquels peuvent se loger des cations ou de petites molécules. La structure atomique de ces composés leur confère des propriétés catalytiques exceptionnelles qui ont conduit à leur vaste utilisation dans l'industrie chimique moderne, de la pétrochimie à l'agrochimie, en passant par les détergents et la purification de l'eau.

Cette partie s'intéresse à la caractérisation physico-chimique d'une zéolithe de type faujasite, nommée couramment zéolithe de type Y, de formule générale  $\text{Na}_w\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et son utilisation dans la nitration de dérivés aromatiques.

### A.1- Dosage de l'aluminium dans la faujasite

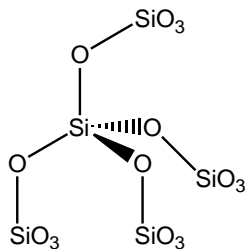
Un échantillon de 1,00 g de faujasite est prélevé et mélangé avec 0,53 g de carbonate de sodium dans un mortier. Le mélange est ensuite fondu dans un creuset en platine puis traité par 100 mL d'acide nitrique concentré. Le milieu est ensuite porté à ébullition pour favoriser la dissolution des ions sodium  $\text{Na}^+$  et aluminium  $\text{Al}^{3+}$ , puis filtré pour éliminer le précipité. Le filtrat est transféré dans une fiole jaugée A de 100,0 mL, dont le volume est complété. Un volume de 10,0 mL de cette solution est prélevé et placé dans un erlenmeyer de 250 mL. Sont ajoutés à cette solution successivement 110 mL d'une solution tampon concentrée de  $\text{pH} = 4,5$ , 20 mL d'une solution de sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique de concentration  $50,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ , 60 mL d'éthanol et quelques gouttes d'une solution de dithizone dans l'éthanol à 95%. Le mélange dans l'erlenmeyer prend alors une coloration verte. Une solution de nitrate de zinc de concentration  $100,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  est placée dans la burette. Le contenu de l'erlenmeyer est finalement titré par la solution contenue dans la burette. La couleur de la solution dans l'erlenmeyer vire du vert au rouge pour un volume d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajouté de 5,7 mL. Le titrage de la solution de faujasite après traitement acide par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  est réalisée à  $25^\circ\text{C}$ .

- A.1.1-** Quel élément chimique de la faujasite reste dans le précipité lors du traitement à l'acide nitrique ?
- A.1.2-** L'EDTA peut exister sous plusieurs formes acido-basiques. Sachant que le  $pK_a$  des couples impliquant les fonctions acides carboxyliques et amines d'un acide  $\alpha$ -aminé tel que la glycine  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$  sont respectivement de 2,3 et 9,6 et que le  $pK_a$  des couples impliquant les fonctions amines en solution aqueuse est très sensible à l'environnement chimique de l'azote, donner la formule développée de la forme acido-basique prépondérante de l'EDTA à  $pH = 4,5$ .
- A.1.3-** Calculer le pH de début de précipitation d'une solution d'aluminium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- A.1.4-** Écrire la réaction de complexation de l'aluminium par l'EDTA dans les conditions opératoires considérées ( $pH = 4,5$ ).
- A.1.5-** Calculer la constante de cette réaction. Que peut-on en conclure ?
- A.1.6-** En déduire la composition qualitative de la solution dans l'erlenmeyer avant ajout d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , l'EDTA étant supposée en excès.
- A.1.7-** L'excès d'EDTA est dosé par les ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Écrire la réaction chimique de dosage.
- A.1.8-** La dithizone (HDz) est verte en solution aqueuse et le complexe  $\text{AlY}^-$  est incolore. A quelle réaction chimique peut-on attribuer le changement de couleur de la solution du vert au rouge ? L'équation de cette réaction n'est pas demandée.
- A.1.9-** Calculer la concentration en aluminium (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) de la solution dans la fiole jaugée A.
- A.1.10-** En déduire la composition massique (en %) de la faujasite en aluminium.

## A.2- Détermination du ratio Si/Al dans la faujasite par RMN

Les aluminosilicates tels que la faujasite peuvent être considérés comme provenant des silicates par substitutions discrètes d'un atome de silicium par un atome d'aluminium.

- A.2.1-** Considérant un atome de Si particulier, son environnement chimique dans un silicate peut être représenté par la structure moléculaire tétraédrique suivante :



Sachant que la distribution relative de Al et Si dans les aluminosilicates est contrôlée par la loi de Lowenstein qui stipule que deux atomes d'aluminium ne peuvent être pontés par un même oxygène (autrement dit, 2 tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  ne peuvent être contigus), décrire les divers environnements possibles pour le silicium dans les aluminosilicates.

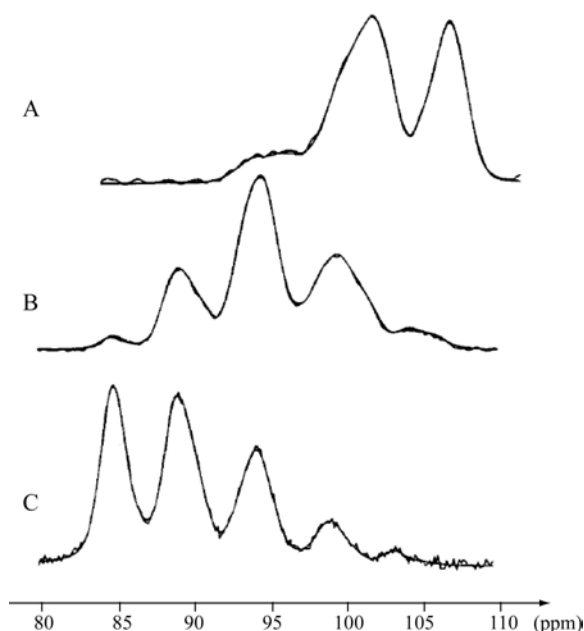
- A.2.2-** Parmi les trois isotopes naturels du silicium, le silicium  $^{29}\text{Si}$  a une abondance de 4,71% et possède un spin nucléaire de  $1/2$ . Il présente donc un comportement analogue à celui du proton en RMN. On supposera toutefois dans ce qui suit que le couplage scalaire  $^nJ_{\text{Si-Si}}$  ( $n \geq 2$ ) d'un noyau silicium avec ses noyaux voisins est nul.
- A.2.2.a-** Donner la définition du déplacement chimique en RMN. Quel est l'intérêt de ce paramètre par rapport à la fréquence du signal ?
- A.2.2.b-** Le déplacement chimique d'un noyau dépend de son environnement. Le tableau ci-dessous rend compte de cette évolution pour le déplacement chimique  $^1\text{H}$  des halogénoalcanes :

Halogénoalcane	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)
CH <sub>3</sub> -F	4,3
CH <sub>3</sub> -Cl	3,1
CH <sub>3</sub> -Br	2,7
CH <sub>3</sub> -I	2,2

**Table 1 :** Déplacements chimiques  $^1\text{H}$  dans les halogénoalcane

En déduire l'influence de l'électronégativité des atomes voisins sur le déplacement chimique du proton.

- A.2.2.c-** En transposant ce raisonnement au noyau silicium, prévoir le sens de variation du déplacement chimique du silicium, lorsqu'un atome de silicium voisin est substitué par un atome d'aluminium.
- A.2.2.d-** En déduire le déplacement chimique relatif du silicium pour les différents environnements du silicium dans les aluminosilicates obtenus en **A.2.1**.
- A.2.2.e-** Les spectres RMN- $^{29}\text{Si}$  enregistrés sur trois échantillons d'aluminosilicates différents sont reportés Figure 1 ci-dessous. Sur l'ensemble des spectres, 5 massifs d'intensité variable peuvent être identifiés. Interpréter l'existence de ces 5 pics.
- A.2.2.f-** Le spectre de la faujasite correspond au spectre **B**. Que dire qualitativement du rapport Si/Al dans cet échantillon par rapport aux deux autres ?
- A.2.2.g-** On remarque des déplacements chimiques légèrement différents pour les différents massifs dans les spectres des trois aluminosilicates. Proposer une interprétation.



**Figure 1 :** Spectres RMN- $^{29}\text{Si}$  d'échantillons d'aluminosilicates

**A.2.3-** La RMN- $^{29}\text{Si}$  est utilisée pour quantifier le rapport Si/Al dans la faujasite.

**A.2.3.a-** Les intégrales des différents signaux pour la faujasite sont reportées ci-dessous. Montrer que le rapport molaire Si/Al est tel que :

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}}, \text{ où } I_{Si(nAl)} \text{ est une intégrale que l'on définira}$$

$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	Intégrale
84,7	0,30
89,0	3,12
94,5	7,53
99,5	4,68
104,5	0,80

**Table 2 :** Intégrale des différents signaux de RMN-<sup>29</sup>Si pour la faujasite (**Figure 1** - spectre B)

**A.2.3.b-** En déduire le pourcentage massique de silicium dans la faujasite.

### A.3- Activité catalytique de la faujasite

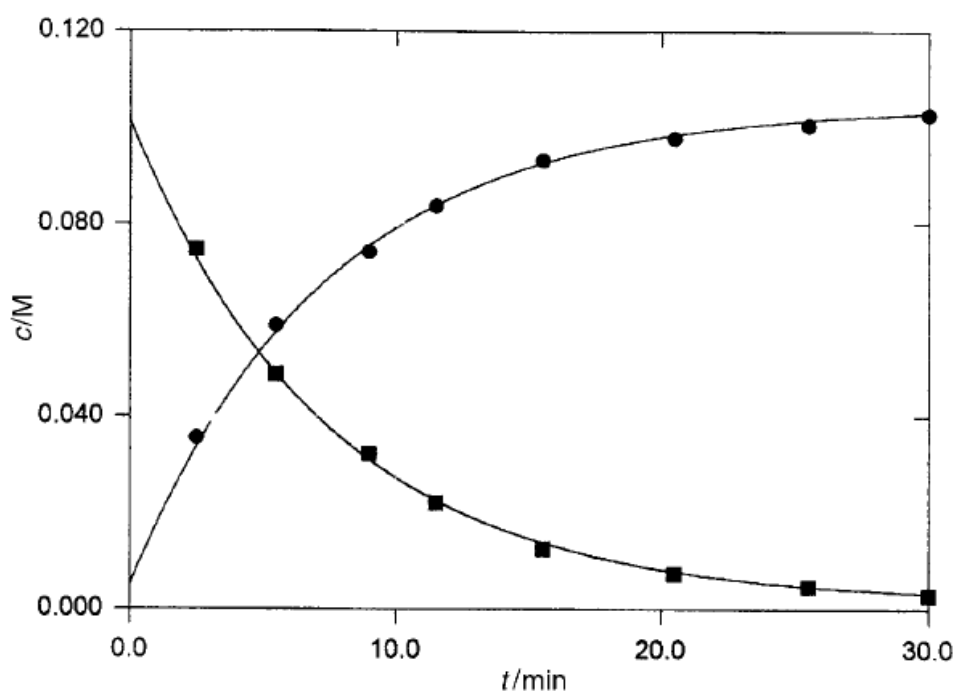
La nitration du 1-chloro-2-nitrobenzène dans le dichlorométhane par N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 0°C est catalysée par la faujasite.

**A.3.1-** Représenter la formule de Lewis du pentoxyde de diazote N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le nom usuel du pentoxyde de diazote est anhydride nitrique.

**A.3.2-** L'évolution de la concentration de réactif et de produit est suivie en fonction du temps lors de la nitration du 1-chloro-2-nitrobenzène (concentration initiale 0,10 mol.L<sup>-1</sup>) par N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2 mol.L<sup>-1</sup>) en présence de 151 mg de faujasite dans 6 mL de dichlorométhane à 0°C. Les données et les courbes correspondantes sont présentées respectivement Table 3 et Figure 2.

Temps (min)	2,54	5,54	9,00	11,54	15,46	20,54	25,62	30,00
1-chloro-2-nitrobenzène (mol.L <sup>-1</sup> )	0,075	0,048	0,032	0,023	0,013	0,008	0,005	0,004
Produit (mol.L <sup>-1</sup> )	0,035	0,058	0,073	0,083	0,093	0,098	0,101	0,104

**Table 3 :** Évolution de la concentration en 1-chloro-2-nitrobenzène et en produit majoritaire en fonction du temps



**Figure 2 :** Évolution de la concentration en 1-chloro-2-nitrobenzène (■) et en produit majoritaire (●) en fonction du temps

- A.3.2.a-** Proposer une méthode permettant de déterminer la concentration en 1-chloro-2-nitrobenzène et en produit formé à un temps  $t$  donné. Justifier ce choix en précisant la nature de la propriété moléculaire des espèces étudiées qui est exploitée.
- A.3.2.b-** Montrer que la cinétique de nitration du 1-chloro-2-nitrobenzène est d'ordre 1 par rapport au dérivé aromatique de départ.
- A.3.2.c-** Déterminer la constante de vitesse  $k$  de cette réaction.
- A.3.2.d-** Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  du 1-chloro-2-nitrobenzène.

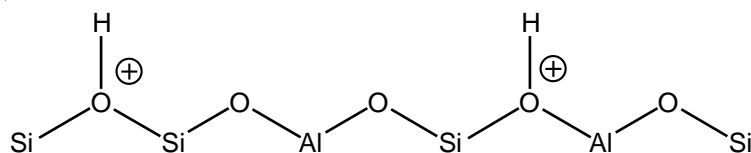
- A.3.3-** Pour étudier l'efficacité de la faujasite, des quantités variables de faujasite sont introduites dans le milieu réactionnel et les constantes de vitesse  $k$  mesurées. Les résultats de ces mesures sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

$m$ masse de faujasite (mg)	58	144	151	320
$10^3 k$ (s <sup>-1</sup> )	0,83	2,06		4,58

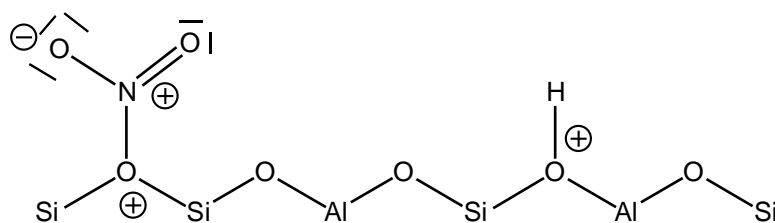
**Table 4 :** Evolution de la constante de vitesse  $k$  en fonction de la masse de faujasite utilisée dans la réaction de nitration.

- A.3.3.a-** Etudier l'évolution du rapport  $k/m$ .
- A.3.3.b-** A quelle conclusion ce résultat conduit-il, sachant que la valeur de la constante de vitesse  $k$  est indépendante de la concentration en  $N_2O_5$  ?

- A.3.4-** Malgré un prétraitement à 350°C sous vide, les zéolithes fixent des protons en surface, de sorte que le catalyseur peut être représenté par la structure moléculaire suivante (où la sphère de valence des atomes de silicium et d'aluminium n'est que partiellement représentée) :



Dans cette structure, la répartition des atomes de Si et de Al ainsi que la protonation des atomes d'oxygène a été choisie aléatoirement. Au cours de l'interaction de cette surface avec  $N_2O_5$ , la formation de l'intermédiaire réactionnel suivant et d'acide nitrique a été proposée :



Expliquer la formation de cet intermédiaire. On supposera que cette étape est rapide et on notera l'électrophilie accrue de l'azote dans cet intermédiaire.

- A.3.5-** Par analogie avec le mécanisme de nitration aromatique au programme, proposer une (ou plusieurs) étape(s) permettant d'expliquer la nitration du 1-chloro-2-nitrobenzène à partir de l'intermédiaire précédent et compatible avec les résultats cinétiques en **A.3.2** et **A.3.3**.
- A.3.6-** Représenter la formule développée du produit majoritaire en justifiant la régiosélectivité observée.
- A.3.7-** L'obtention de produits de polynitration est-elle favorable ? Justifier la réponse.



## Partie B : Production de silicium pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques

Avec la prise de conscience du réchauffement climatique par effet de serre, l'utilisation d'énergie solaire, énergie propre et inépuisable, s'est accrue et avec elle la production de cellules solaire, production qui atteint une croissance annuelle de 60% dans des pays tels que le Japon. Si l'abondance de cet élément dans la croûte terrestre est grande, la production de silicium pur pour une utilisation solaire (Si-SOG) à un coût et une pureté (99,9999%) raisonnables n'est pas chose aisée. L'étude qui suit envisage, à partir de considérations thermodynamiques, quelques aspects de l'élimination d'impuretés du silicium de qualité métallurgique (Si-MG, pureté 96-99%) en vue de la préparation de silicium Si-SOG.

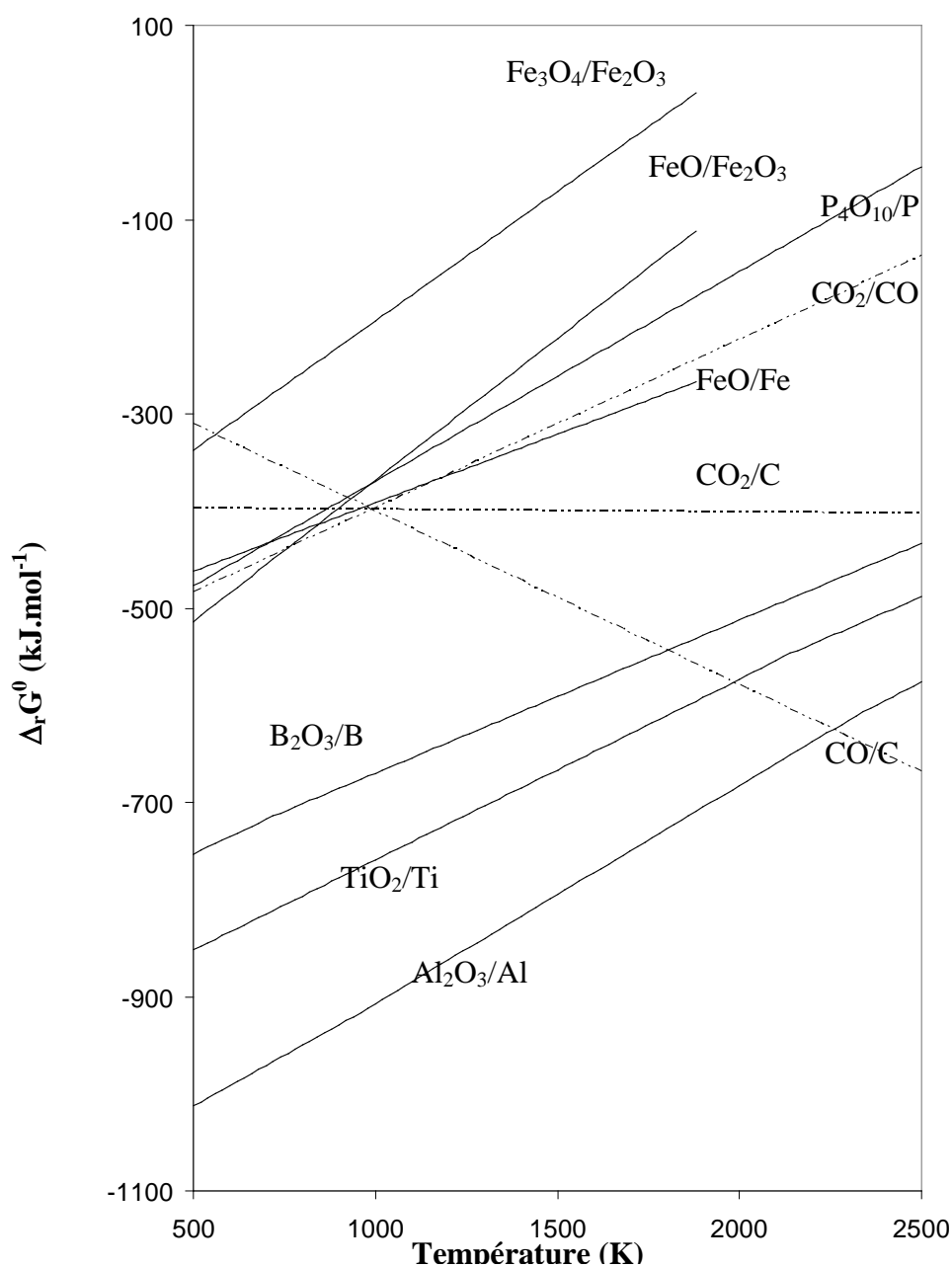


Figure 3 : Diagramme d'Ellingham, rapporté à une mole de dioxygène, pour quelques oxydes

Industriellement, le silicium Si-MG est produit par réduction de silice  $\text{SiO}_2$  (introduite sous forme de galets ou de morceaux de quartz filonien) en mélange avec des réducteurs, tels que le bois, le charbon de bois, la houille ou le coke, dans un four à arc électrique où plongent des électrodes de graphite, qui apportent la puissance de 30 MW et la température requises. Le diagramme d'Ellingham ci-dessus permet d'étudier les conditions thermodynamiques de cette réduction dans la plage de température [500 K, 2500 K].

### B.1- Obtention du silicium de qualité métallurgique (Si-MG)

- B.1.1-** En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?
- B.1.2-** Dans ce diagramme, on observe de légères ruptures de pente pour Ti à 1948 et 2128 K, pour Al à 933 et 2318 K, pour B à 733 et 2313 K. Proposer une interprétation à cette observation. Dans le cas particulier du titane, préciser le sens de variation de la pente.
- B.1.3-** Pour le silicium, l'équation de la droite d'Ellingham est donnée pour deux domaines de température :
- $$\Delta_r G^0 = -910,9 + 0,182T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 500 \leq T \text{ (K)} \leq 1683$$
- $$\Delta_r G^0 = -956,9 + 0,209T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 1683 \leq T \text{ (K)} \leq 1883$$
- Établir l'équation de la droite d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température  $1883 \leq T \text{ (K)} \leq 2500$ .
- B.1.4-** Industriellement, une température de 1700 °C est utilisée pour la carboréduction de la silice par le carbone. Écrire l'équation de carboréduction de la silice dans ces conditions, en précisant l'état physique de chacun des corps considérés.
- B.1.5-** La silice utilisée comporte souvent, sous formes d'oxydes, des impuretés comprenant les éléments B, P, Al, Fe et Ti. Sous quelle(s) forme(s) physico-chimique(s) se trouve(nt) qualitativement les éléments phosphore et aluminium après l'étape de carboréduction ? Aucun calcul n'est demandé.

### B.2- Affinage du silicium par un cycle fusion-solidification

Le silicium de qualité métallurgique (Si-MG) doit être purifié, pour éliminer les impuretés qui endommagent la stabilité des cellules solaires dans le temps. Pour ce faire des cycles de fusion-solidification peuvent être envisagés, pendant lesquels l'impureté se partage entre les phases liquide et solide. On se propose, dans ce qui suit, de déterminer le coefficient de ségrégation du fer, grandeur physique qui permet d'évaluer la performance d'une expérience d'affinage du silicium par un tel cycle.

- B.2.1-** Étude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution de silicium fondu par la méthode d'effusion de Knudsen

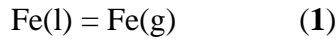
Un alliage Fe-Si de composition connue est introduit dans une cellule de Knudsen. Cette cellule est composée d'une cuve thermostatée à la température  $T$  et possède un petit orifice par lequel peut effuser la vapeur produite. En sortie de la cellule de Knudsen, le gaz est ionisé à l'aide d'une énergie de 30 eV et les courants d'ions produits sont mesurés par une méthode de comptage d'impulsions. Cette seconde étape permet de déterminer la pression partielle de gaz régnant dans la cellule de Knudsen, sachant que la relation entre courant d'ions et pression partielle peut s'écrire :

$$P_{\text{gaz}} = A \cdot I_{\text{ion}}(T) \cdot T$$

où  $A$  est une constante liée à l'appareil et à la section de mesure,  $T$  est la température et  $I_{\text{ion}}(T)$  est le courant d'ions à la température  $T$ . Dans le cas de l'alliage Fe-Si considéré, seul le fer peut être vaporisé dans la gamme de température étudiée à savoir 1723-1823 K. On considérera que l'alliage Fe-Si fondu est une solution non-idéale de fer dans le silicium

et on notera  $X_{Fe}$  la fraction molaire de fer dans l'alliage Fe-Si fondu et  $\gamma_{Fe}$  le coefficient d'activité du fer dans le mélange liquide.

On considère l'équilibre (1) suivant :



- B.2.1.a-** Écrire la relation existant entre la constante  $K^0_I$  de cet équilibre et les activités à l'équilibre, que l'on explicitera en fonction de la pression partielle en fer  $P_{Fe}$  ainsi que de  $X_{Fe}$  et  $\gamma_{Fe}$ .
- B.2.1.b-** Exprimer la constante  $K^0_I$  en fonction de l'enthalpie libre standard de vaporisation du fer  $\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)$ .
- B.2.1.c-** L'équilibre (1) a lieu à pression constante. Déterminer l'expression littérale des enthalpies et entropies standard de vaporisation du fer,  $\Delta_{vap}H^0_{Fe}$  et  $\Delta_{vap}S^0_{Fe}$  respectivement, en fonction de la température  $T$  et des capacités calorifiques à pression constante.
- B.2.1.d-** En déduire une expression littérale de  $\Delta_{vap}G^0_{Fe}$  en fonction de la température  $T$ .
- B.2.1.e-** En utilisant les relations précédentes, montrer que :

$$\ln \gamma_{Fe}(T) = \ln(I_{Fe}(T).T) - \ln X_{Fe} + \frac{\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)}{RT} + \ln \frac{A}{P^0}$$

- B.2.1.f-** Montrer que si les valeurs de  $\gamma_{Fe}$  et  $\Delta_{vap}G^0_{Fe}$  sont connues à 1723 K et que la valeur de  $I_{Fe}$  est mesurée à 1723 K, le coefficient d'activité du fer dans l'alliage Fe-Si fondu peut être déterminé à toute température  $T$  par une mesure de  $I_{Fe}$  à la température  $T$  et le calcul de  $\Delta_{vap}G^0_{Fe}(T)$ .
- B.2.1.g-** Les mesures en cellule de Knudsen sont effectuées à température fixe pour diverses compositions  $X_{Fe}$  et les résultats sont ajustés selon l'expression proposée par Wagner :

$$\ln \gamma_{sol} = \ln \gamma_{sol}^0 + \varepsilon_{sol}^{sol} X_{sol}$$

où sol représente le soluté,  $\gamma_{sol}^0$  le coefficient d'activité du soluté à dilution infinie et  $\varepsilon_{sol}^{sol}$  le paramètre d'interaction soluté-soluté.

Lorsque cette étude est reproduite, dans le cas du fer, à différentes températures, une loi empirique de dépendance des coefficients  $\gamma_{sol}^0$  et  $\varepsilon_{sol}^{sol}$  avec la température est obtenue pour la plage de températures [1723 K, 1823 K].

$$\ln \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}^0 = -\frac{13200}{T} + 4,10$$

$$\varepsilon_{Fe}^{Fe} = \frac{75600}{T} - 40,7$$

L'utilisation de cette relation est étendue au domaine de température [1650 K, 1850 K]. En déduire le coefficient d'activité du fer liquide infiniment dilué dans une solution de silicium à 1685 K.

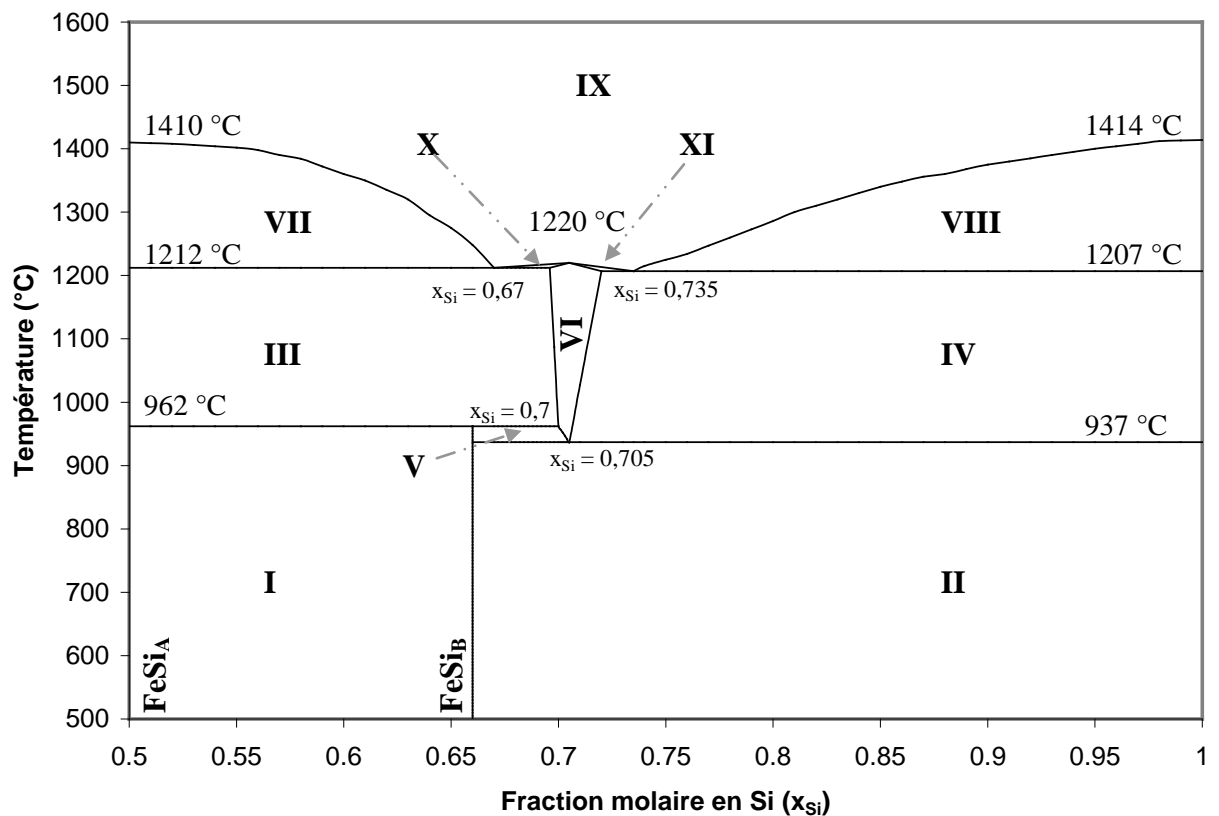
**B.2.2-** Étude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution solide de silicium

On considère un mélange binaire Fe-Si en équilibre entre les phases liquides et solides. Une partie du diagramme de phase correspondant est reproduit Figure 4 ci-dessous et en annexe (à rendre avec la copie).

Les espèces  $\text{FeSi}_A$  ( $x_{Si} = 0,5$ ) et  $\beta\text{FeSi}_2$  (seule espèce présente dans le domaine VI du diagramme) sont des composés définis à fusion congruente.  $\text{FeSi}_B$  ( $x_{Si} = 0,66$ ) est un composé défini à fusion non-congruente, c'est-à-dire un composé qui se décompose en

d'autres constituants avant de fondre. Ainsi, par exemple, la lecture du diagramme indique qu'un mélange des composés solides  $\text{FeSi}_A(\text{s})$  et  $\text{FeSi}_B(\text{s})$ , de fraction molaire globale en silicium comprise entre 0,50 et 0,67, se décompose en  $\text{FeSi}_A(\text{s})$  et  $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$ , lorsqu'il est porté à une température supérieure à  $962^\circ\text{C}$ .

- B.2.2.a-** Déterminer la formule brute des composés définis  $\text{FeSi}_A$  et  $\text{FeSi}_B$ .
- B.2.2.b-** Identifier, sur l'annexe à rendre avec la copie, la nature et la composition des phases en présence dans chacun des domaines **I** à **XI**.
- B.2.2.c-** Donner l'allure de la courbe de refroidissement d'un mélange Fe-Si de fraction molaire en silicium  $x_{\text{Si}} = 0,95$  entre  $1450$  et  $900^\circ\text{C}$ . Préciser la nature des phénomènes physiques à l'origine de chaque rupture de pente.
- B.2.2.d-** Calculer la variance du système dans le domaine **IV**. Interpréter le résultat obtenu.



**Figure 4 :** Partie du diagramme binaire solide-liquide Fe-Si

- B.2.2.e-** Weber a mesuré la solubilité du fer dans le silicium solide pour des températures allant de  $1223\text{ K}$  à  $1473\text{ K}$  par analyse d'activation de neutrons. Pour ce faire, il a mélangé du fer liquide et du silicium solide aux températures requises. Il considère que l'équilibre chimique qui s'établit est alors l'équilibre (2) suivant :  

$$\text{Fe}(\text{l}) + 2\text{Si}(\text{s}) = \beta\text{FeSi}_2(\text{s}) \quad (2) \quad \Delta_r G_2^0(T) = -70600 + 7,81T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$
En vous aidant du diagramme binaire précédent et sachant que la solubilité du fer dans le silicium solide est faible, justifier l'hypothèse de Weber selon laquelle le fer se trouve sous la forme  $\beta\text{FeSi}_2$  à l'état solide.
- B.2.2.f-** En supposant que l'activité des solides  $\text{Si}(\text{s})$  et  $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$  est égale à 1, établir une relation entre l'activité  $a_{\text{Fe}(\text{eq})}$  du fer liquide à l'équilibre à la température  $T$  et  $\Delta_r G_2^0(T)$ .
- B.2.2.g-** En déduire une expression reliant  $\ln a_{\text{Fe}(\text{eq})}$  et  $T$ , où  $a_{\text{Fe}(\text{eq})}$  désigne l'activité du fer liquide en équilibre avec  $\text{Si}(\text{s})$  et  $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$ .

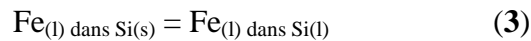
**B.2.2.h-** En reliant activité et solubilité du fer liquide dans le silicium solide, Weber a obtenu la relation empirique suivante :

$$\ln \gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)} = \frac{27900}{T} - 8,34 \text{ où } T \text{ est en Kelvin}$$

En déduire le coefficient  $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$  à la température de 1685 K.

**B.2.3-** Détermination du coefficient de ségrégation du fer dans les mélanges fer-silicium

On considère une solution de fer dans le silicium infiniment diluée à 1723 K. Dans ces conditions, l'équilibre suivant s'établit :



**B.2.3.a-** Établir une relation entre les potentiels chimiques du fer dans chacune des deux phases.

**B.2.3.b-** En déduire une relation entre  $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$ ,  $\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}$ ,  $X_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$ ,  $X_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}$ .

**B.2.3.c-** Sachant que le coefficient de ségrégation  $k$  est défini comme le rapport de la quantité de fer soluble dans le silicium solide ( $X_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}$ ) sur la quantité

de fer soluble dans le silicium liquide, montrer que  $k = \frac{\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}}{\gamma^0_{Fe(l) \text{ dans } Si(s)}}$ .

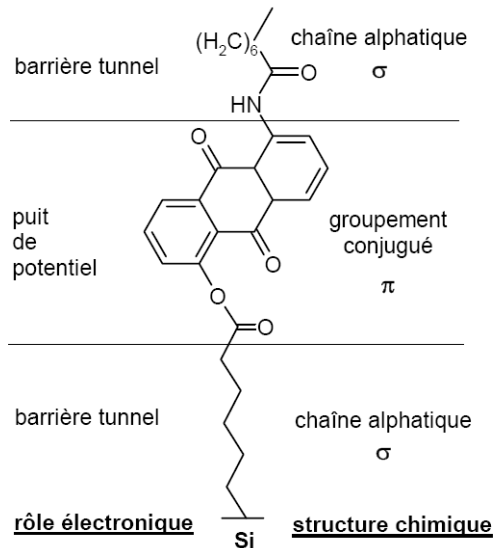
**B.2.3.d-** Calculer la valeur du coefficient de ségrégation pour le fer à 1685 K.

**B.2.3.e-** Le fer est présent à 1300 ppma (1 ppma représente  $10^{-6}$  mol d'impureté par mole de silicium) dans le silicium de grade métallurgique (Si-MG). La concentration admissible pour utilisation dans les cellules photovoltaïques (Si-SOG) est de  $5,0 \cdot 10^{-4}$  ppma. Combien de cycles de liquéfaction-solidification seront nécessaires pour obtenir du silicium Si-SOG à partir de Si-MG ? Justifier la réponse par un calcul approprié et commenter l'efficacité de cette méthode pour une utilisation industrielle.

## Partie C : Fabrication d'une diode moléculaire sur une surface de silicium hydrogénée

Connu pour ses propriétés semi-conductrices, le silicium s'est imposé dans les années 1950 comme l'élément essentiel de l'industrie des microprocesseurs et a envahi notre quotidien dans les ordinateurs, la téléphonie... Aujourd'hui, il est également un composant essentiel des biopuces ou autres outils de diagnostic biologique à haut débit. L'implication du silicium dans des applications à venir est à prévoir dans un futur proche compte-tenu de l'explosion actuelle des nanosciences, domaine de recherche scientifique où l'élément silicium occupe une place de choix.

Toutefois, que l'application envisagée concerne l'électronique moléculaire ou les biopuces, les étapes clés suivantes figurent dans les processus de fabrication : préparation de surfaces de silicium, fonctionnalisation de ces surfaces et greffage de substrats organiques. La présente partie propose, sur l'exemple de la fabrication de la diode moléculaire de type  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$  ci-dessous (qui mime une diode à effet tunnel résonant tout silicium), d'étudier quelques unes de ces étapes.



### C.1- Éléments d'atomistique

- C.1.1-** Donner la configuration électronique fondamentale du carbone et du silicium.  
**C.1.2-** En déduire la position relative de ces deux éléments dans la classification périodique.  
**C.1.3-** Dans les atomes polyélectroniques, la charge effective ressentie par les électrons périphériques de la part du noyau est notée  $Z^*$  et peut être calculée à partir de la constante d'écran  $\sigma$  par la relation :

$$Z^* = Z - \sigma$$

Cette constante  $\sigma$  dépend de l'orbitale dans laquelle se trouvent les électrons considérés et résulte de la somme des effets d'écran exercés par les électrons occupant les différentes orbitales atomiques du même groupe et des groupes inférieurs. L'effet d'écran individuel  $\sigma_i$  de chaque électron peut être calculé à l'aide des règles de Slater. Pour un électron occupant une orbitale atomique  $ns$  ou  $np$  ( $n > 1$ ), l'écrantage dû à un électron situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal  $n'$  est :

	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
$\sigma_i$	1	0,85	0,35	0

**Table 5 :** Constantes d'écran en fonction du nombre quantique principal

Déterminer la charge effective pour un électron de valence du silicium.

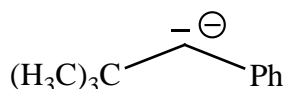
- C.1.4-** Slater a proposé une formulation analogue à celle des atomes hydrogénoïdes pour calculer l'énergie d'une orbitale atomique :

$$E_n = -\frac{Z^{*2}}{n^2} E_1$$

où  $E_1 = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}$  sachant que  $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$  et que  $m_e$ ,  $q_e$ ,  $\epsilon_0$  et  $h$  sont respectivement

la masse de l'électron, la charge de l'électron, la permittivité du vide et la constante de Planck. Calculer l'énergie de la (ou des) orbitale(s) occupée(s) par les électrons de valence pour le silicium et préciser à quel paramètre physique correspond  $E_1$ .

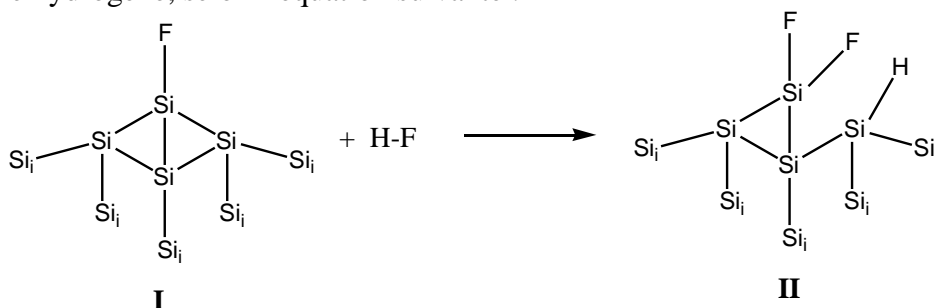
- C.1.5-** La règle de Koopmans énonce que l'énergie de première ionisation d'un atome est égale à l'opposé de l'énergie de l'orbitale qu'occupait l'électron arraché. En déduire l'énergie de première ionisation du silicium. On exprimera le résultat numérique en eV.
- C.1.6-** En réalité, l'énergie de première ionisation du silicium vaut 8,2 eV. Quelle est l'origine de la différence observée ?
- C.1.7-** Donner la définition de l'électronégativité selon Mulliken.
- C.1.8-** Sachant que l'affinité électronique du silicium vaut 1,39 eV, déterminer l'électronégativité du silicium dans l'échelle de Mulliken.
- C.1.9-** En règle générale, les chimistes utilisent l'échelle d'électronégativité de Pauling plutôt que celle de Mulliken. En utilisant les données de l'énoncé, discuter la polarité des liaisons Si-H, C-H et Si-C.
- C.1.10-** En présence de *n*-butyllithium, le tri-(méthyl),(phénylméthyl)-silane conduit à un carbanion stable. Donner la formule développée de ce carbanion et montrer qu'il est plus stable que le carbanion suivant :



## C.2- Préparation du silicium hydrogéné

Des cristaux de silicium de type n peu dopé au phosphore (5-15 Ω.cm) sont dégraissés dans du trichloréthylène bouillant durant 15 minutes puis rincés avec de l'acétone et de l'eau ultra-pure (18,2 Ω.cm) avant d'être nettoyés 30 minutes dans un mélange composé d'un volume d'eau oxygénée à 33% pour trois volumes d'acide sulfurique concentré (la molécule active est l'acide peroxymonosulfurique ou acide de Caro) et maintenu à chaud. Le cristal de silicium est ensuite abondamment rincé à l'eau ultra-pure avant d'être immergé dans une solution concentrée contenant des ions fluorure.

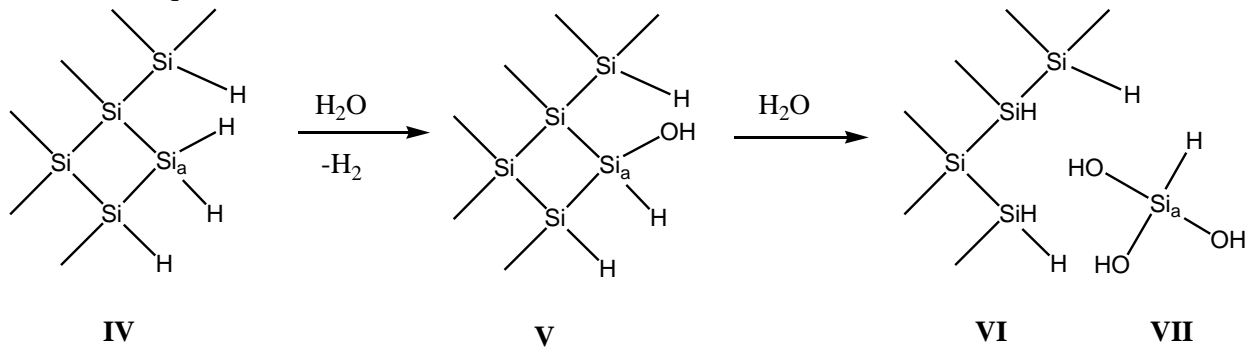
- C.2.1-** Lorsque le silicium est traité avec une solution d'acide fluorhydrique, des liaisons Si-F se forment en surface, conduisant à des espèces modélisées par le composé **I** (la sphère de valence des atomes de silicium Si<sub>i</sub> des couches internes n'est pas représentée). Une molécule de HF peut alors s'insérer dans la liaison Si-Si pour donner un composé **II** en partie hydrogéné, selon l'équation suivante :



Par des considérations sur l'électronégativité et à l'aide d'un mécanisme concerté, proposer une explication à la régiosélectivité observée pour l'addition de HF.

- C.2.2-** Cette réaction se poursuit avec formation d'une molécule de tétrafluorure de silicium. Quelle est alors la formule du composé silylé **III** obtenu ?
- C.2.3-** La réaction chimique correspondant à la formation du composé **III** à partir du composé **I** est-elle endo- ou exothermique ? Justifier la réponse par un calcul de l'enthalpie standard de réaction à 298 K.
- C.2.4-** En supposant que la contribution enthalpique domine toute autre contribution que l'on précisera, cette réaction est-elle favorable ?

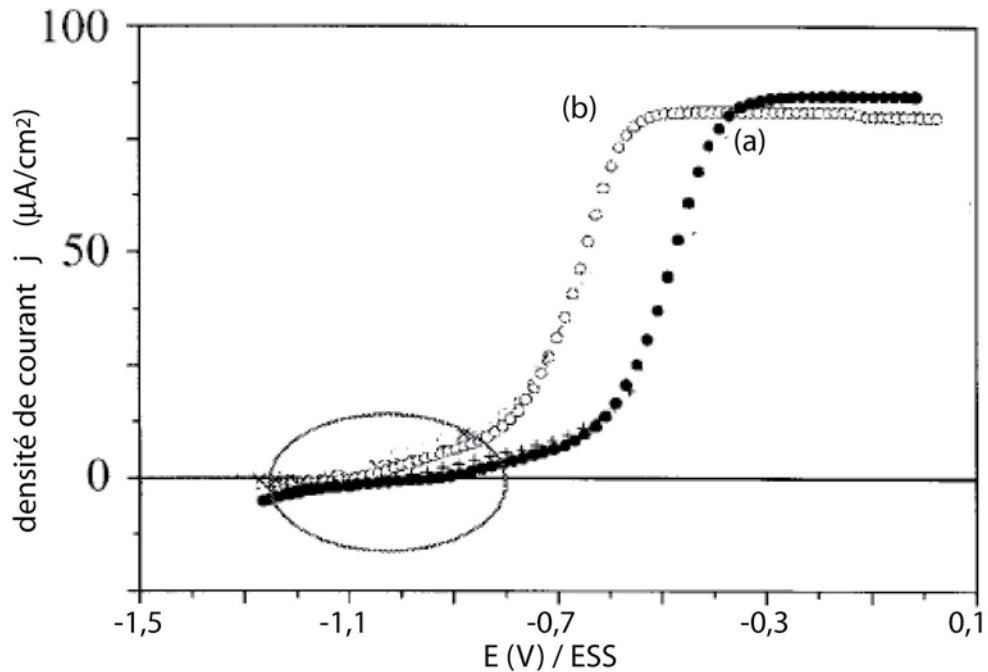
**C.2.5-** Pour une fonctionnalisation ultérieure efficace de la surface de silicium, il est essentiel d'obtenir une surface hydrogénée plane. Cependant la réaction chimique suivante peut avoir lieu, qui tend à creuser la surface :



L'étude qui suit a pour but de trouver des conditions expérimentales qui visent à limiter cette réaction parasite, sachant que l'étape cinétiquement déterminante est la formation du silanol V. Il a été montré que cette étape peut être décomposée en une réaction acido-basique au sens de Brønsted où l'atome  $Si_a$  perd l'un de ses protons (réaction 1), suivie d'une oxydation de  $Si_a$  pour former le silanol V (réaction 2).

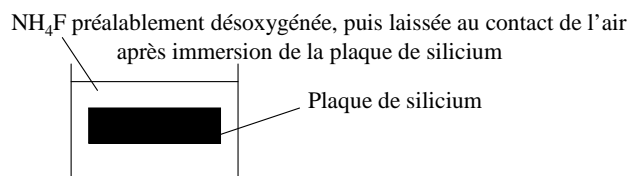
- C.2.5.a-** Écrire l'équation-bilan correspondant à la réaction acido-basique 1, où l'atome  $Si_a$  perd l'un de ses protons sous forme  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ).
- C.2.5.b-** Proposer une demi-équation redox correspondant à la réaction 2 d'oxydation de l'atome  $Si_a$  et conduisant à la formation du composé V.
- C.2.5.c-** Un montage à trois électrodes est réalisé pour enregistrer les courbes intensité-potential correspondant à la réaction 2. Le substrat de silicium est choisi comme électrode de travail, la contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux ( $Hg_2SO_4/Hg$ ) saturée en sulfate (notée ESS). L'électrolyte contient une solution de fluorure d'ammonium à 40% en masse. Faire le schéma d'un tel montage en précisant entre quelles électrodes se font respectivement la mesure de la tension et la mesure du courant.
- C.2.5.d-** Montrer que l'électrode au sulfate mercurieux saturée en  $K_2SO_4$  est une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode de potentiel fixe, dont on précisera la valeur à  $25^\circ C$ .
- C.2.5.e-** Calculer le pH d'une solution de fluorure d'ammonium à 40% en masse. Quelles caractéristiques présentent cette solution ?
- C.2.5.f-** L'électrode de silicium est plongée dans une solution électrolytique de fluorure d'ammonium de pH 8,0 et la courbe intensité-potential est enregistrée successivement (a) en absence et (b) en présence d'air. Les courbes correspondantes sont reproduites sur la Figure 5 ci-dessous. Lorsque la densité de courant mesurée sur l'électrode au silicium est négative, on constate la formation de :
- dihydrogène lorsque l'enregistrement est fait en absence de dioxygène
  - peroxyde d'hydrogène lorsque l'enregistrement est fait en présence de dioxygène.
- Proposer des demi-équations redox permettant d'expliquer ces observations expérimentales.





**Figure 5 :** Courbe intensité-potential de l'électrode de silicium dans l'électrolyte  $\text{NH}_4\text{F}$  enregistrée (a) en absence et (b) en présence de dioxygène

- C.2.5.g-** Pour des densités de courant positives, la formation de silanol **V** a lieu, quelles que soient les conditions expérimentales. A quel phénomène physico-chimique correspondent alors les paliers observés sachant que le milieu est légèrement basique ( $\text{pH} = 8,0$ ) ?
- C.2.5.h-** On immerge une plaque de silicium dans une solution électrolytique de fluorure d'ammonium préalablement désoxygénée, selon le schéma 1 ci-dessous. Après réaction, les deux faces sont analysées. L'une d'entre elle présente des creux alors que l'autre est une surface hydrogénée plane. Laquelle ? Expliquer en précisant les parties anodiques et cathodiques de la plaque de silicium (qui sera considérée comme un matériau conducteur) ainsi que la nature des réactions chimiques mises en jeu dans chaque partie.



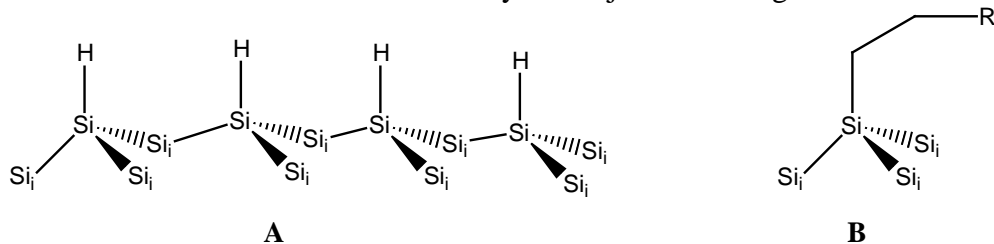
**Schéma 1**

### C.3- Fonctionnalisation du silicium hydrogéné

L'obtention de monocouches alkyles à partir de silicium hydrogéné peut être réalisée par réaction avec un alcène  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  maintenu à  $100^\circ\text{C}$  pendant une heure en présence de peroxyde de benzoyle. Du point de vue mécanistique, cette réaction présente des ressemblances avec la polymérisation radicalaire du styrène.

- C.3.1-** L'initiateur de cette réaction est le peroxyde de benzoyle et conduit à la formation d'un radical silyle. Proposer une suite de réactions chimiques permettant d'expliquer sa formation.

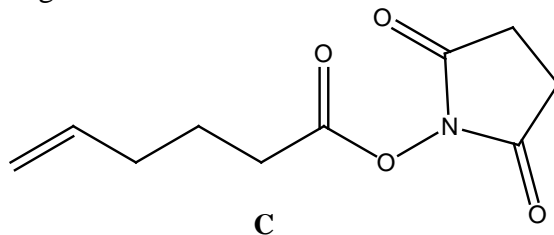
**C.3.2-** En modélisant la surface de silicium par une architecture analogue à celle du composé **A** ci-dessous (ou la sphère de valence des atomes internes de silicium  $Si_i$  n'est que partiellement représentée), expliciter le mécanisme de l'(des) étape(s) de propagation conduisant à la formation du substrat alkylé **B** et justifier la régiosélectivité observée.



**C.3.3-** En quoi consiste l'étape de terminaison ? Expliciter sur un exemple.

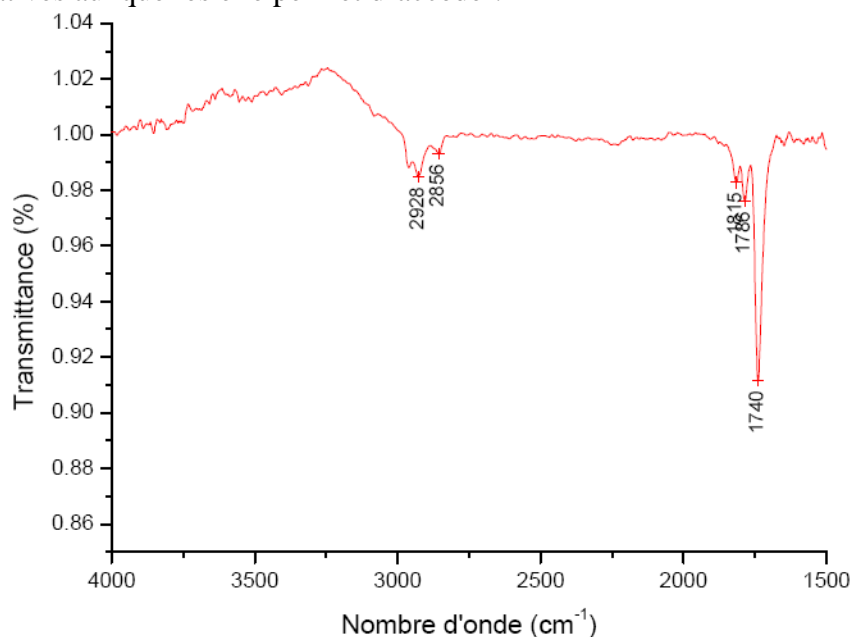
**C.3.4-** En réalité, dans bien des cas, la présence de peroxyde n'est pas indispensable. La réaction peut en effet se produire dans un solvant organique tel que le toluène entre 50 et 100°C par simple effet thermique. En commentant les propriétés diélectriques et la polarité du solvant, un mécanisme cationique, anionique ou radicalaire peut-il être raisonnablement envisagé dans ces conditions ?

**C.3.5-** Une surface de silicium hydrogénée fraîchement préparée est introduite dans un tube rodé contenant 100 mg de composé **C** dans 20 mL de toluène. Après dégazage, le milieu est placé une nuit sous argon dans un bain thermostaté chauffant à 90°C.



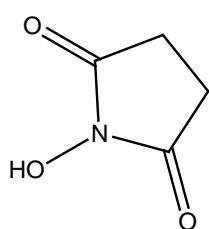
Représenter la structure chimique **D** de la surface après réaction. On pourra utiliser une représentation analogue à celle des composés **A** ou **B** ci-dessus.

**C.3.6-** Après réaction, la surface de silicium est analysée par spectrométrie infrarouge. Exposer brièvement le principe de cette spectroscopie et la nature des informations qualitatives et quantitatives auxquelles elle permet d'accéder.

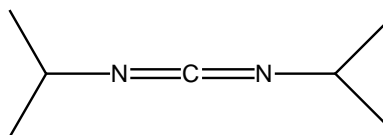


**Figure 6 :** Spectre infrarouge de la surface de silicium **D**

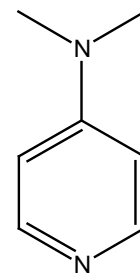
- C.3.7-** Le spectre infrarouge de la surface de silicium après traitement par le composé **C** est reproduit dans la figure ci-dessus. Interpréter ce spectre en précisant l'origine des bandes détectées à 1740 et 2928  $\text{cm}^{-1}$ . Est-il en accord avec la structure proposée à la question **C.3.5** ?
- C.3.8-** Le composé **C** est synthétisé par couplage entre l'acide 5-hexénoïque **E** et le N-hydroxysuccinimide **F** en présence de diisopropyl-carbodiimide (DCI) et de N,N-diméthylaminopyridine (DMAP).



**F**

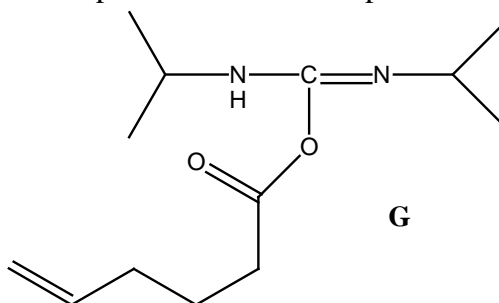


**DCI**



**DMAP**

Au cours de la synthèse l'intermédiaire **G** est formé par réaction entre l'acide 5-hexénoïque **E** et le DCI. Proposer un mécanisme pour cette étape.



**G**

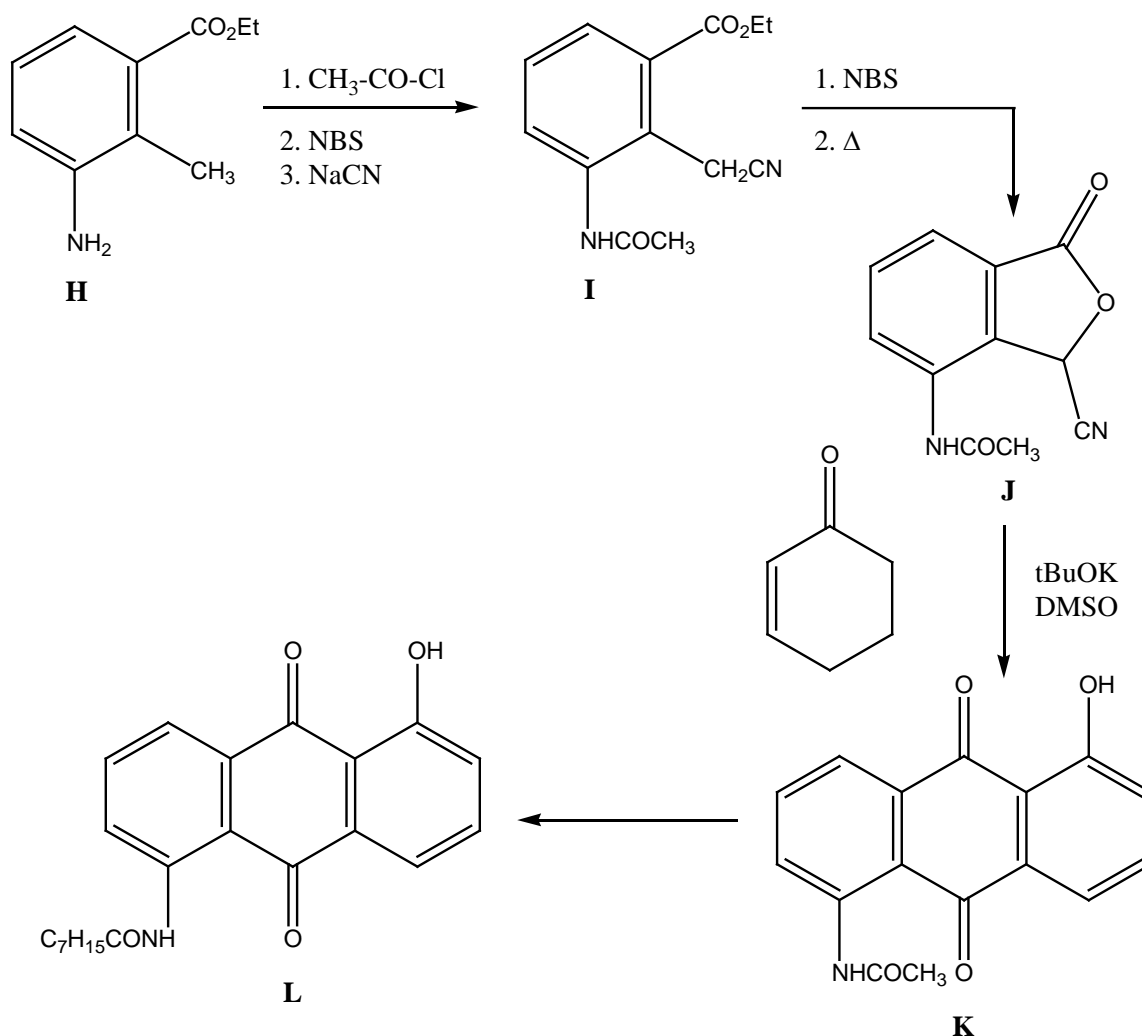
- C.3.9-** Le composé **G** réagit ensuite avec le N-hydroxysuccinimide **F** en présence de DMAP. Proposer un mécanisme pour cette seconde étape.
- C.3.10-** Quel est le rôle du DCI au cours de cette synthèse ?
- C.3.11-** Une masse de 3,327 g de N-hydroxysuccinimide (masse molaire : 115,09  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est introduite dans un ballon de 250 mL et placée dans un bain de glace sous atmosphère inerte. Une solution de 3,0 g d'acide 5-hexénoïque (masse molaire : 114,14  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), préalablement purifié par distillation, dilué dans 25 mL de THF anhydre est ensuite ajoutée ; le mélange est agité pendant 30 minutes à 0°C. Est ensuite ajouté goutte à goutte un mélange de 3,649 g de DCI (masse molaire : 126,20  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de 0,353 g de DMAP (masse molaire : 122,17  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en solution dans 25 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C, sous agitation et pression d'argon durant 30 minutes, puis laissé 24 heures à température ambiante. Un précipité blanc se forme qui est éliminé par filtration sur verre fritté. Le filtrat est ensuite placé sur un évaporateur rotatif pour donner après élimination du solvant 4 g d'une huile de couleur brune qui est ensuite purifiée par chromatographie sur colonne de silice. Plusieurs éluants sont envisagés pour cette purification : le cyclohexane, l'éthanol et le dichlorométhane. En analysant les propriétés du support (la silice), des éluants et du composé à purifier que l'on modélisera par un mélange des composés **E**, **F** et **C**, faire le choix de l'éluant le plus approprié pour cette purification.
- C.3.12-** Le produit **C** de la réaction est isolé sous la forme de 3,2 g d'un solide blanc après évaporation de l'éluant. Calculer le rendement final de la réaction précédente.
- C.3.13-** Les résonances du spectre RMN du produit **C** dans l'acétonitrile sont répertoriées dans la Table 6. Identifier chacune de ces résonances. Ces caractéristiques spectrales sont-elles en accord avec l'obtention du produit **C** ?

$\delta$ (ppm)	Multiplicité	Intégrale
5,80	Multiplet	0,9
5,04	Multiplet	1,7
2,75	Singulet	4
2,61	Triplet	2
2,14	Multiplet	2
1,80	Quintuplet	2,1

**Table 6** : Données RMN  $^1\text{H}$  sur le composé **C**

#### C.4- Préparation de l'assemblage moléculaire $\pi$ - $\sigma$

La préparation de l'assemblage moléculaire  $\pi$ - $\sigma$  est présentée sur la Figure 7 ci-dessous.



**Figure 7** : Préparation de l'assemblage moléculaire  $\pi$ - $\sigma$

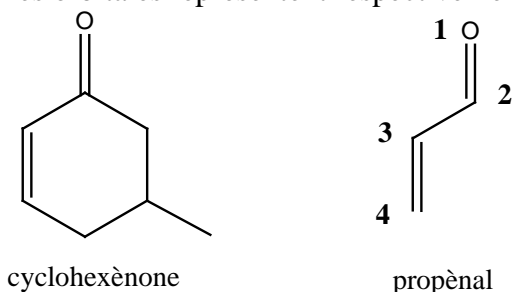
**C.4.1-** On s'intéresse dans un premier temps à la transformation de **H** en **I**.

**C.4.1.a-** Identifier le produit **H1** de la première étape de cette transformation, après action du chlorure d'éthanoyle.

**C.4.1.b-** Nommer les fonctions organiques présentes dans la molécule **H1**.

**C.4.1.c-** Justifier le choix du chlorure d'éthanoyle parmi les acides carboxyliques et dérivés pour cette réaction.

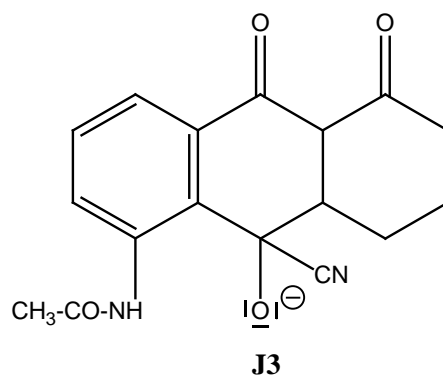
- C.4.1.d-** Quelles conditions expérimentales doivent être contrôlées pour la synthèse de **H1** avec un bon rendement ?
- C.4.1.e-** Le N-bromosuccinimide (NBS) utilisé dans la seconde étape est un agent de bromation radicalaire. En déduire la formule développée de l'intermédiaire **H2** obtenu à l'issue de la seconde étape.
- C.4.1.f-** A quelle grande famille de réaction appartient la troisième étape qui permet d'obtenir le composé **I**.
- C.4.1.g-** Proposer un mécanisme pour cette troisième étape.
- C.4.2-** Dans un second temps, on considère le passage de **J** à **K**.
- C.4.2.a-** Dans quelle(s) catégorie(s) peut-on classer le réactif tBuOK en solution dans le DMSO parmi les catégories suivantes : acide, base, électrophile, nucléophile ?
- C.4.2.b-** En présence de **J**, tBuOK conduit à la formation d'un carbanion intermédiaire **J1**. Donner la structure de **J1**.
- C.4.2.c-** Représenter la (ou les) formule(s) mésomère(s) de la molécule de cyclohexènone.
- C.4.2.d-** Le système conjugué de la molécule de cyclohexènone peut être modélisé par celui du propène. Les énergies et les coefficients des orbitales atomiques  $2p_z$  sont indiqués dans la Table 7 ci-dessous pour chacune des orbitales moléculaires (on rappelle que les intégrales coulombienne  $\alpha$  et d'échange  $\beta$  sont des grandeurs négatives). Quelles orbitales représentent respectivement la HO et la BV ?



Energie	O1	C2	C3	C4
$\alpha + 1,88 \beta$	0,67	0,58	0,43	0,23
$\alpha + \beta$	-0,58	0	0,58	0,58
$\alpha - 0,35 \beta$	0,43	-0,58	-0,23	0,67
$\alpha - 1,53 \beta$	0,23	-0,58	0,67	-0,43

**Table 7 :** Énergies et coefficients des orbitales moléculaires du propène

- C.4.2.e-** La molécule de cyclohexènone réagit avec le carbanion **J1**. En supposant un contrôle orbitalaire, identifier l'orbitale frontière de la molécule de cyclohexènone impliquée dans cette réaction.
- C.4.2.f-** En déduire la régiosélectivité de cette réaction et proposer une structure pour l'intermédiaire **J2** ainsi formé.
- C.4.2.g-** L'intermédiaire **J2** se réarrange par voie intramoléculaire pour donner le composé **J3** ci-dessous, qui évolue ensuite pour donner **K**. Expliquer la formation de **J3**.



**C.4.3-** Proposer une méthode permettant de synthétiser **L** à partir de **K**.

**C.5- Greffage de l'assemblage moléculaire  $\pi$ - $\sigma$  sur la surface de silicium fonctionnalisée**

Le substrat **L** est ensuite greffé sur la surface de silicium **D** portant la chaîne aliphatique  $\sigma$  dérivée du composé **C** pour donner la diode moléculaire.

**C.5.1-** A quelle grande famille de réactions organiques appartient cette réaction de couplage ?

**C.5.2-** Proposer des conditions expérimentales favorables au couplage.

**C.5.3-** Quels sont les autres produits de la réaction ?

L'édifice moléculaire ainsi préparé doit ensuite être intégré dans un dispositif nanoélectronique pour que ces performances puissent être évaluées et comparées aux microprocesseurs actuels.