



SESSION 2009

---

**CONCOURS EXTERNE  
DE RECRUTEMENT DE PROFESSEURS AGRÉGÉS**

**Section : SCIENCES PHYSIQUES  
Option A : PHYSIQUE**

**COMPOSITION DE CHIMIE**

Durée : 5 heures

---

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

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

**NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

# 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 *silex* – 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	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
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	$\epsilon_0 = 8,85418 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^4\cdot\text{A}^2$
Charge élémentaire	$q_e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

### 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 (g.mol<sup>-1</sup>) ; <sup>c</sup> Electronégativité selon Pauling

### Énergies de dissociation de liaison

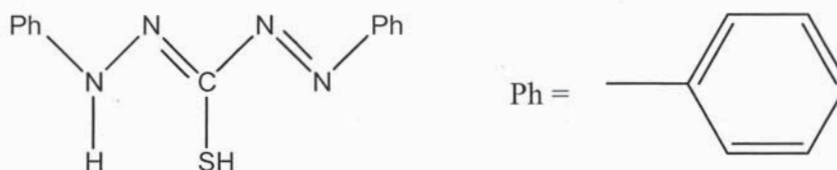
$$D_{H-F} = 565 \text{ kJ.mol}^{-1}; D_{Si-H} = 294 \text{ kJ.mol}^{-1}; D_{Si-F} = 590 \text{ kJ.mol}^{-1}; D_{Si-Si} = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### Formules brutes et développées de quelques ligands organiques :

EDTA (H<sub>4</sub>Y) : C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>      acide éthylène-diamine-tétracétique



Dithizone (HDz) : C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S



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

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

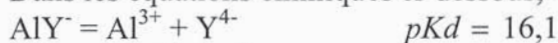
<sup>a</sup> Il s'agit du  $pK_a$  du couple thiol/thiolate de la dithizone

<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	$\text{C}_{\text{tétra}}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{di}}\text{-H}$	C=C	C=C	C-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	C=O anhydride	C=O (RCOCl) <sup>a</sup>	C=O (RCO <sub>2</sub> R') <sup>a</sup>	C=O (RCOH) <sup>a</sup>	C=O (RCO <sub>2</sub> H) <sup>a</sup>	C=O (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 <sup>1</sup>H

Proton	-C=CH <sub>2</sub>	-C=CH-	-C=CH-CO	-C-CH <sub>2</sub> -CO-O	-C-CH <sub>2</sub> -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  $\text{Na}_w\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z.n\text{H}_2\text{O}$ , et son utilisation dans la nitration de dérivés aromatiques.

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

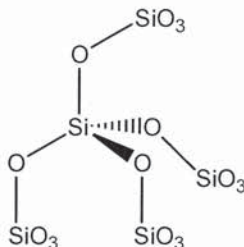
Un échantillon de 1,00 g de faujasite est prélevé et mélangé avec 0,53 g de carbonate de sodium dans un mortier. Le mélange est ensuite fondu dans un creuset en platine puis traité par 100 mL d'acide nitrique concentré. Le milieu est ensuite porté à ébullition pour favoriser la dissolution des ions sodium  $\text{Na}^+$  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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- 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  $\text{Zn}^{2+}$ . Ecrire 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.

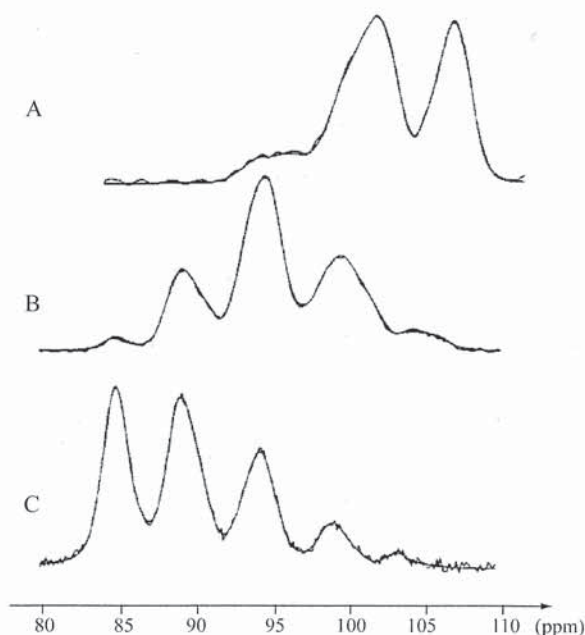
- A.2.2-** Parmi les trois isotopes naturels du silicium, le silicium  $^{29}\text{Si}$  a une abondance de 4,71% et possède un spin nucléaire de  $1/2$ . Il présente donc un comportement analogue à celui du proton en RMN. On supposera toutefois dans ce qui suit que le couplage scalaire  $^nJ_{\text{Si-Si}}$  ( $n = 2$ ) 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 :

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

$\delta(^{29}\text{Si})$ (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- $^{29}\text{Si}$  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

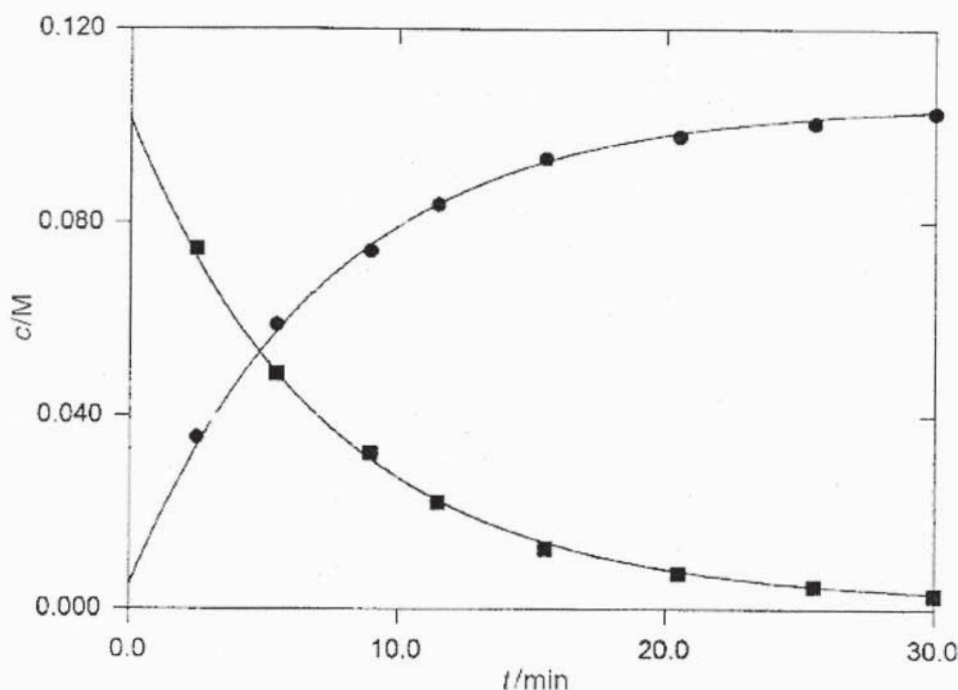
La nitration du 1-chloro-2-nitrobenzène dans le dichlorométhane par  $\text{N}_2\text{O}_5$  à  $0^\circ\text{C}$  est catalysée par la faujasite.

**A.3.1-** Représenter la formule de Lewis du pentoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$ . 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  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $\text{N}_2\text{O}_5$  ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de 151 mg de faujasite dans 6 mL de dichlorométhane à  $0^\circ\text{C}$ . 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 ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	0,075	0,048	0,032	0,023	0,013	0,008	0,005	0,004
Produit ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	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.

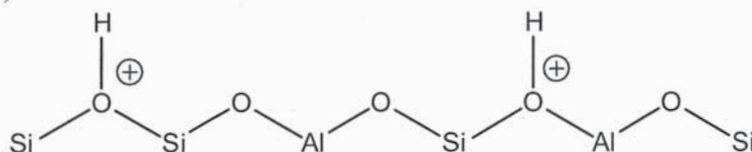
**A.3.3-** Pour étudier l'efficacité de la faujasite, des quantités variables de faujasite sont introduites dans le milieu réactionnel et les constantes de vitesse  $k$  mesurées. Les résultats de ces mesures sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

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

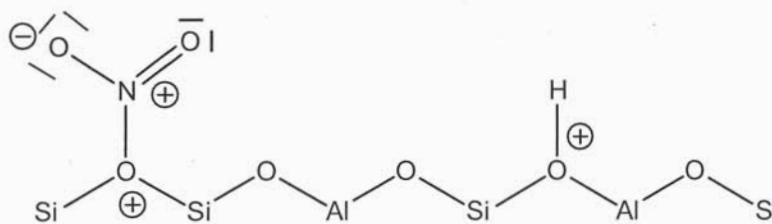
**Table 4 :** Evolution de la constante de vitesse  $k$  en fonction de la masse de faujasite utilisée dans la réaction de nitration.

- 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  $350^\circ C$  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.