Les calculatrices sont autorisées

N.B. : *Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Partie A

Un déchet est dit *« ultime »* s'il *« n'est pas susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ».* Parmi ces déchets se trouvent les résidus d'épuration des fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères (ou *REFIOM*) représentant 400000 tonnes annuellement produites en France.

Différentes solutions ont été retenues pour stabiliser ces déchets, dont la cimentation, procédé simple et peu coûteux, mais présentant l'inconvénient d'augmenter le volume de ces déchets. La vitrification constitue cependant une alternative intéressante. En effet, à la suite d'un traitement thermique éliminant l'eau et la matière organique, la fraction minérale de ces déchets contient essentiellement des oxydes de silicium et de différents métaux. Ces oxydes sont la base de la plupart des verres industriels ou naturels. On obtient alors une importante réduction de volume, un confinement dans une matrice très stable ainsi qu'une valorisation possible.
Ce problème aborde la chimie du verre de silice et son comportement à long terme. *Aucune connaissance sur cette chimie n'est nécessaire pour traiter ce problème.*

DONNEES

- Effet d'écran exercé sur l'électron i de la couche α par l'électron j de la couche β, selon les sous-couches respectives où se situent ces deux électrons :

écran de j sur i	j : couche $\beta \leq \alpha-2$	j : couche $\beta = \alpha-1$	j : couche $\beta = \alpha$ s et p	j : couche $\beta = \alpha$ d	j : couche $\beta > \alpha$
i : s et p	1,00	0,85	0,35	0	0
i : d	1,00	1,00	1,00	0,35	0

- Masse atomique : Si : 28 $g.mol^{-1}$
- Numéro atomique : Al : 13 ; Si : 14 ; Ca : 20.
- On rappelle que le rayon d'une orbitale atomique est $\rho_{OA} = \frac{n^2}{Z^*} \cdot a_0$ avec $a_0 = 53$ pm,

Tournez la page S.V.P.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

rayon de Bohr, n et Z^* étant relatifs au groupe d'électrons de valence (avec Z^* charge effective perçue par un électron).

- Changement d'état : fusion du silicium :

$$T_{fusion} = 1683\ K\ ;\ \Delta_{fusion}H° = 46\ kJ.mol^{-1}$$

- Données thermodynamiques :

Composé	Enthalpie standard de formation à 298 K, $\Delta_f H° \left(kJ.mol^{-1}\right)$	Entropie standard absolue à 298 K, $S° \left(J.K^{-1}.mol^{-1}\right)$
Si (s)		19
SiO_2 (s)	-910	40
C (s)		6
O_2 (g)		205
CO (g)	-110	200
CO_2 (g)	-390	210

- $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

I- Etude préliminaire : *le silicium*

I.1- Atomistique

I.1.1- Donner la configuration électronique du silicium dans son état fondamental en rappelant les « règles de construction ».
En déduire le nombre d'électrons de valence et la valence principale du silicium.

I.1.2- La comparaison de certaines grandeurs physiques du silicium et d'un autre élément de sa colonne dans la classification périodique se traduit par :

	Rayon covalent (nm)	Electronégativité
Silicium	0,120	1,9
Elément de la colonne du silicium	0,080	2,5

I.1.2.a- Définir chacune de ces deux grandeurs physiques.

I.1.2.b- Donner l'expression de l'électronégativité dans l'échelle de Mulliken.

I.1.2.c- Attribuer *qualitativement* ces valeurs à un des éléments de la colonne du silicium.

I.1.2.d- Justifier *par un calcul adéquat* à l'aide du modèle de Slater, l'évolution du rayon covalent pour le silicium et l'autre élément de sa colonne.

I.2- Cristallographie du silicium

I.2.1- Quelle est la nature des interactions entre les atomes de silicium ?

I.2.2- Quel pourrait-être le type de réseau cristallin à maille cubique du silicium en fonction de la valence principale de cet atome ? Donner un schéma clair de cette maille cubique. Préciser le nombre d'atomes par maille.

I.2.3- Calculer le paramètre de maille en fonction du rayon du silicium ainsi que la compacité de cette maille cubique.

I.2.4- Préciser, en fonction du rayon du silicium, la taille maximale des lacunes tétraédriques et octaédriques, présentes dans cette maille élémentaire cubique du silicium.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

I.3- Obtention du silicium

Le silicium peut être obtenu par réduction de la silice solide, SiO_2. Cette réduction est étudiée à l'aide des diagrammes d'Ellingham.

I.3.1- En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?

I.3.2- Les droites d'Ellingham ont été tracées (**Figure 1**) pour le carbone et ses oxydes (droites **1**, **2** et **3**). Attribuer chacune des droites à un couple en fonction du signe de la pente. En déduire les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces ainsi que le diagramme d'Ellingham des différents couples.

I.3.3- Donner les équations des droites (ou segments) d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température [0-2000 K]. Ces segments sont représentés sur la **figure 1** (segments de droite **4**).

I.3.4- Pour quelle température et avec quel réducteur peut-on obtenir du silicium ? Sous quelle forme physique ce dernier est-il récupéré ?

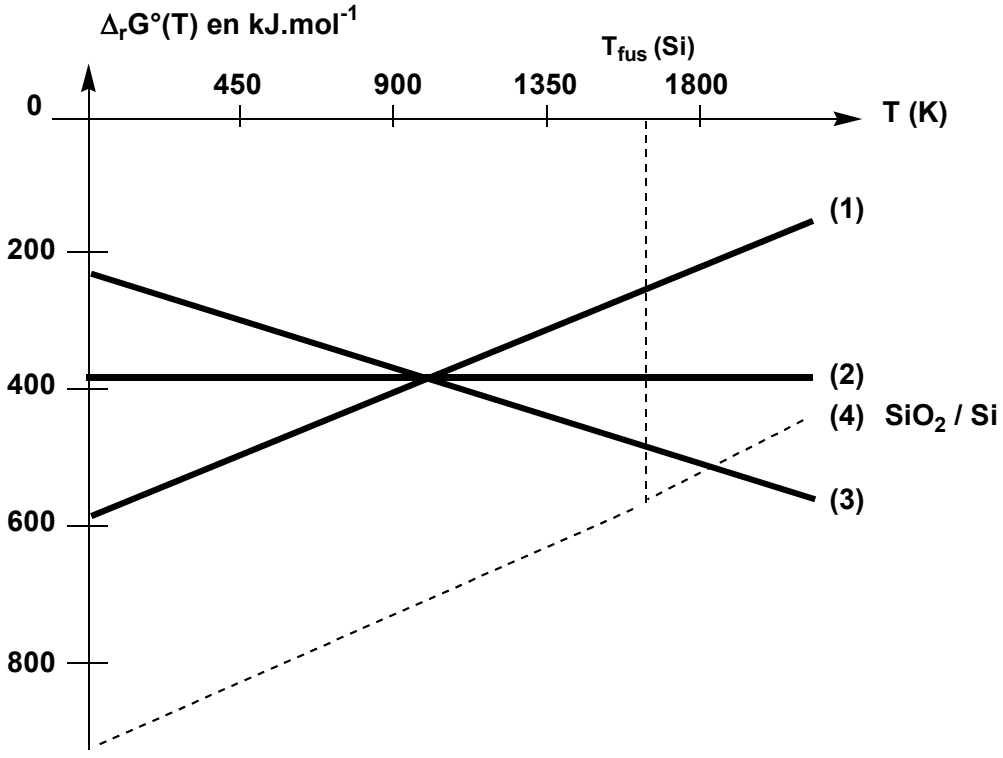


Figure 1 : ***Droites d'Ellingham pour les couples du carbone et du silicium***

II-<u>Etude des oxydes de silicium : *la silice*</u>

II.1- Les silicates

Les silicates se rencontrent dans un certain nombre de minéraux tel que le basalte.

II.1.1- L'anion silicate ou orthosilicate est de formule SiO_4^{4-}. Donner la structure de Lewis de cet anion. Préciser la géométrie autour de l'atome de silicium central ainsi que son nombre d'oxydation.

Tournez la page S.V.P.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

II.1.2- On rencontre fréquemment les silicates SiO_4^{4-} dans certains minéraux de formule brute $Ca_xAl_y(SiO_4)_3$. Donner les valeurs de x et y.

II.1.3- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le silicium et l'eau conduisant à la formation des anions silicate. Indiquer la variation des nombres d'oxydation des éléments impliqués dans la réaction**.**

II.2- La silice

La silice (à l'état de *cristal* ou de *verre*) est un assemblage d'unités tétraédriques de silicium et d'oxygène. Deux unités tétraédriques sont liées entre elles par un seul atome d'oxygène, nommé *oxygène pontant*. Elles sont notées $[SiO_{4/2}]$ (*notation condensée*) afin de rendre compte que l'atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène, ceux-ci se partageant entre deux unités. On sera amené à utiliser dans la suite du problème deux types de représentation (**Figure 2**) :

- une représentation géométrique d'une unité $[SiO_{4/2}]$;
- une représentation développée de deux unités $[SiO_{4/2}]$ mettant en évidence l'atome d'*oxygène pontant* liant entre elles ces deux unités :

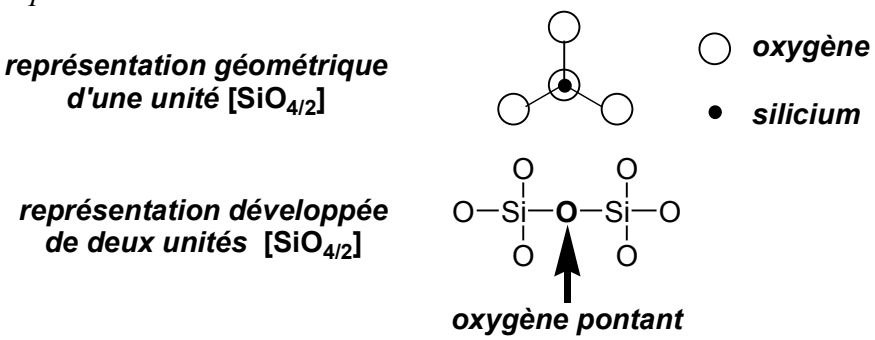


Figure 2 : ***Représentation d'unités tétraédriques de silicium***

II.2.1- Préciser la stœchiométrie entre les atomes d'oxygène et de silicium dans une unité tétraédrique $[SiO_{4/2}]$ de silice.

II.2.2- Dans la silice *cristal*, six unités $[SiO_{4/2}]$ forment un motif régulier et cyclique, deux unités étant liées entre elles par un seul atome d'*oxygène pontant*. Représenter le cycle formé à l'aide de la représentation géométrique d'unité $[SiO_{4/2}]$.

II.2.3- Dans le *verre* de silice, le nombre d'unités $[SiO_{4/2}]$ du motif cyclique ne reste pas constant. Quel qualificatif utiliser pour un tel matériau ?

II.3- Modificateurs et intermédiaires

Certains oxydes métalliques, présents dans les *REFIOM*, par exemple les oxydes de sodium Na_2O ou d'aluminium Al_2O_3, ne peuvent pas seuls donner un matériau tel que le verre. Cependant, ajoutés à la silice, ils vont s'inclure dans sa structure et en modifier les propriétés, en affectant le caractère ionique ou covalent de certaines liaisons.

II.3.1- La présence d'oxyde de sodium Na_2O, oxyde *modificateur*, entraîne la suppression d'un atome d'*oxygène pontant* et la formation de deux atomes d'*oxygène non pontant*.

II.3.1.a- A l'aide de la représentation développée, donner la structure résultant de la transformation : $2[SiO_{4/2}] + Na_2O$.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

II.3.1.b- Comment évolue le caractère des liaisons entre les deux unités tétraédriques $[SiO_{4/2}]$?

II.3.2- L'oxyde d'aluminium Al_2O_3, oxyde *intermédiaire*, a un rôle de formateur de réseau en présence d'oxyde *modificateur* Na_2O. Il transforme des atomes d'*oxygène non pontant* en atomes d'*oxygène pontant*. L'aluminium forme comme le silicium des unités tétraédriques avec l'oxygène.

II.3.2.a- Quelle est la charge globale d'une unité tétraédrique d'aluminium ? En déduire sa notation condensée.

II.3.2.b- A l'aide de la représentation développée, donner une structure possible résultant de la transformation : $(2\,[SiO_{4/2}] + Na_2O) + Al_2O_3$.

Préciser les charges apparaissant sur certains atomes de la structure précédente.

Justifier la stœchiométrie de la transformation à l'aide de la notation condensée.

II.3.2.c- Comment évolue le caractère des liaisons entre les unités tétraédriques ?

II.4- Etude thermodynamique de la transition vitreuse

La vitrification d'un *verre* de silice se fait par refroidissement de mélanges d'oxydes de silice fondus. Il est fréquent de suivre l'évolution du volume molaire ou de la capacité thermique à pression constante du mélange en fonction de la température (**Figure 3**) et de repérer ainsi la température de transition vitreuse $\mathbf{T_v}$ généralement plus basse que la température de fusion $\mathbf{T_f}$:

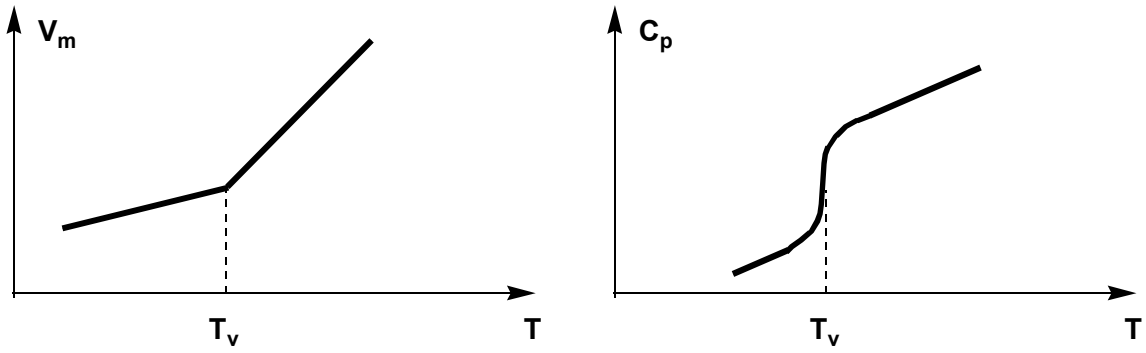


Figure 3 :
Evolution du volume molaire V_m et de la capacité thermique molaire à pression constante Cp d'un verre en fonction de la température T

II.4.1- Quelle est l'allure des courbes d'évolution du volume molaire V_m et de la capacité thermique molaire à pression constante Cp lors de la fusion d'un *cristal* de silice en fonction de la température ?

II.4.2- Représenter l'allure des courbes donnant l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température T à pression constante pour un *verre* et un *cristal* de silice en supposant que lors de la transition vitreuse, l'enthalpie de changement d'état est quasi-nulle.

II.4.3- Y-a-t-il continuité ou discontinuité du potentiel chimique à la température de transition vitreuse d'un *verre* et de fusion d'un *cristal* ?

Tournez la page S.V.P.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

III- Etude du comportement à long terme (CLT)

Les essais de mise en solution aqueuse sont généralement menés à 363 K, température maximale qui ne devrait pas être dépassée pour un stockage au contact avec de l'eau. Les études de CLT visent à répondre principalement aux deux questions suivantes :

- évolution des propriétés intrinsèques du verre ;
- modélisation de la cinétique d'altération par l'eau.

III.1- Mécanisme de base de l'altération par l'eau

Lorsque le verre de silice est mis en contact avec de l'eau, trois étapes principales d'altération se produisent.

III.1.1- *Interdiffusion*

L'eau diffuse à l'intérieur du verre sain (*phénomènes d'hydratation*) puis s'échange avec les ions les plus mobiles des oxydes *modificateurs* tels que Na_2O (*interdiffusion*).

III.1.1.a- Quelles sont les interactions possibles eau-verre responsables des phénomènes d'hydratation de la silice ?

III.1.1.b- Préciser à l'aide de la représentation développée le bilan de la réaction d'*interdiffusion* : $(2\left[SiO_{4/2}\right] + Na_2O) + 2\ H_2O$.

III.1.1.c- Comment varie alors le pH de la solution ?

III.1.2- *Condensation*

La ***condensation*** d'eau conduit à la formation d'une pellicule d'altération appelée « gel ». Cette pellicule est responsable de la diminution des atomes d'*oxygène pontant* entre les unités de silice $\left[SiO_{4/2}\right]$.

III.1.2.a- Préciser l'équation-bilan à l'aide de la représentation simplifiée de la réaction de condensation : $2\left[SiO_{4/2}\right] + H_2O$.

III.1.2.b- Cette réaction est-elle réversible ? Justifier par analogie avec une fonction organique analogue.

III.1.3- *Dissolution à 363 K*

Lors de la ***dissolution***, la silice se dissout selon l'équilibre :

$$SiO_2\,(s) + 2\ H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4\,(aq) \qquad (pK_S = 3 \text{ à } 363\ K)$$

La formation d'acide silicique H_4SiO_4, *considéré comme un diacide dans l'eau* à cette température, s'accompagne alors des équilibres :

$$H_4SiO_4\,(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3SiO_4^-\,(aq) + H_3O^+(aq) \qquad (pK_1 = 9{,}2 \text{ à } 363\ K)$$

$$H_3SiO_4^-\,(aq) + H_2O \rightleftarrows H_2SiO_4^{2-}\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \qquad (pK_2 = 10{,}7 \text{ à } 363\ K)$$

III.1.3.a- Donner l'expression de la concentration totale en silicium dissout, C_{Si}^{total}, en fonction des différentes espèces solubles du silicium.

III.1.3.b- Donner l'expression de $log\left(C_{Si}^{total}\right)$ en fonction du pH moyennant certaines approximations.

III.1.3.c- En déduire alors l'allure de la courbe $log\left(C_{Si}^{total}\right)$ en fonction du pH.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

III.2- Etude de la vitesse initiale v_0 de dissolution du verre

La vitesse de dissolution initiale du verre $\mathbf{v_0}$, mesurée pour des concentrations identiques, varie en fonction de la température. On mesure :

Température	25 °C	50 °C	100 °C
$\mathbf{v_0}$ $\left(g.m^{-2}.jour^{-1}\right)$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1

III.2.1- Quelle est la relation entre la vitesse initiale $\mathbf{v_0}$ et la température ? Préciser les hypothèses émises.

III.2.2- Du tableau de mesures ci-dessus, justifier vos hypothèses et déduire une valeur numérique de la grandeur physico-chimique impliquée dans la relation entre $\mathbf{v_0}$ et T.

III.2.3- Le milieu ainsi que la composition du verre influent sur son altérabilité.

III.2.3.a- Quelle peut être l'influence du pH sur la vitesse initiale de dissolution d'après la question **III.1.3** ?

III.2.3.b- Quelle peut être l'influence de la teneur en oxydes *modificateur* Na_2O et *intermédiaire* Al_2O_3, sur la vitesse initiale de dissolution du verre ?

III.3- Relation entre la vitesse et l'affinité chimique de la réaction de dissolution

Un modèle de la vitesse de dissolution en *système fermé* est donné par l'équation générale suivante :

$$\mathbf{v} = k \cdot \left\{ \prod_i a_i^{\upsilon_i} \cdot \left[1 - exp\left(- \frac{A}{RT} \right) \right] \right\}^{\sigma}$$

avec $\prod_i a_i^{\upsilon_i}$, produit des activités en solution des espèces *i* participant à la dissolution,

υ_i coefficient stœchiométrique de la $i^{ième}$ espèce

σ l'ordre de la réaction, k constante de vitesse et A affinité chimique

On ne considère *dans cette question* que le seul équilibre de dissolution de la silice en acide silicique H_4SiO_4, l'ordre σ de cette réaction étant de 1. La solution est supposée idéale.

III.3.1- Rappeler la relation entre l'affinité chimique A et la constante d'équilibre K° ainsi que le quotient de réaction, noté Q_r.
Donner l'expression de l'affinité chimique A de l'équilibre de dissolution de la silice en acide silicique H_4SiO_4, en fonction de $C_{H_4SiO_4}$ (concentration en acide silicique en solution) et $C^*_{H_4SiO_4}$ (concentration en acide silicique à saturation).

III.3.2- Quelle est la valeur de l'affinité initiale ? En déduire l'expression de la vitesse **v** en fonction de $\mathbf{v_0}$, de Q_r et K°, puis de $\mathbf{v_0}$, $C_{H_4SiO_4}$ et $C^*_{H_4SiO_4}$.

III.3.3- Quelle est, dans ce modèle, la valeur de la vitesse au bout d'un temps supposé infini ?

III.3.4- Ce modèle *en système fermé* est-il satisfaisant pour une description du comportement à long terme d'un verre de silice ?

Tournez la page S.V.P.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.

Partie B

Les spongianes sont un groupe de diterpènes isolés d'espèces variées d'éponges dont le squelette est représenté par la structure **I** (**Figure 1**). Beaucoup de ces composés montrent un large spectre de propriétés biologiques qui peuvent être associées dans certains cas à la présence d'un groupe γ-lactone insaturé (ester cyclique insaturé, cycle D). C'est le cas des dorisénones représentées par la structure **II**.

A. Abad et collaborateurs ont proposé une synthèse linéaire du squelette à partir du cycle B pour former le bicycle AB puis le tricycle ABC et enfin ABCD à partir de la carvone (*Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7933-7936).

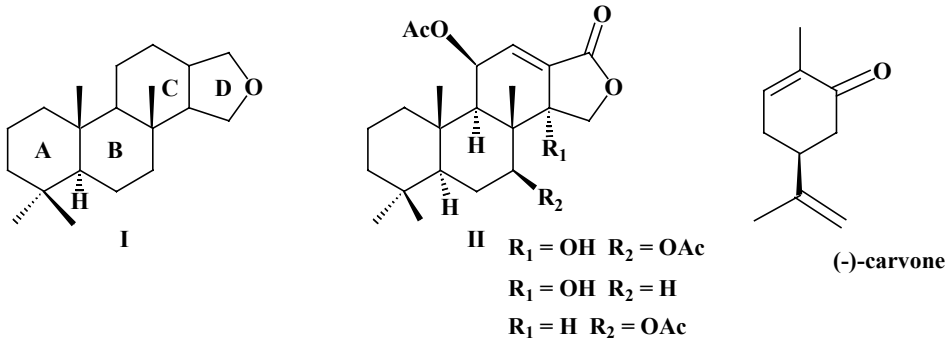


Figure 1

I - <u>Synthèse de la carvone à partir du limonène</u>

La (-)-carvone peut être synthétisée en plusieurs étapes à partir du (+)-limonène, produit naturel extrait des écorces d'oranges par entraînement à la vapeur (**Schéma 1**) :

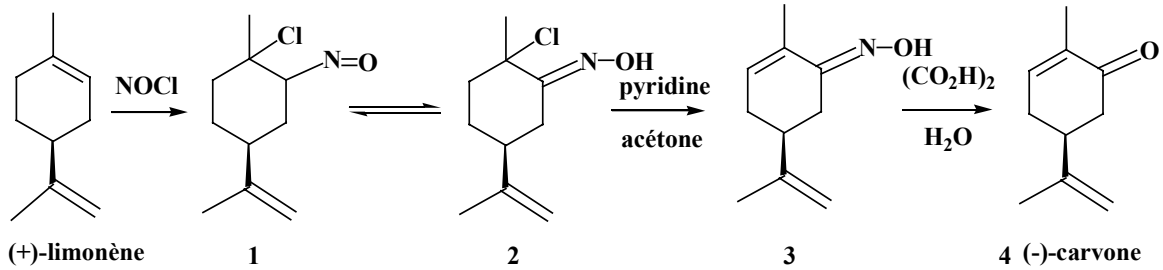


Schéma 1

I.1- Donner le principe de l'entraînement à la vapeur. Quel est l'intérêt de cette méthode ?

La première étape résulte de l'addition du chlorure de nitrosyle sur une double liaison.
Le chlorure de nitrosyle, NOCl, est formé *in situ* en deux étapes par action de l'acide sulfurique sur le nitrite de sodium, $NaNO_2$, en solution dans l'éthanol puis addition d'acide chlorhydrique (**Équation 1**).

Extrait gratuit de document, le document original comporte 22 pages.