Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2021, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Le zoapatanol : questions préliminaires et synthèse de R. Chen
- Le zoapatanol : synthèse de J. Cossy
- I. Chimie du zinc en milieu aqueux
- II- Le complexe [Zn(OH)4]2-
- III- L'oxyde de zinc : un matériau technologique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2021/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

A2021 – CHIMIE PC

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.**

**Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).**

CONCOURS 2021

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente
sur la première page de la copie :*

CHIMIE - PC

L'énoncé de cette épreuve comporte 22 pages de texte.

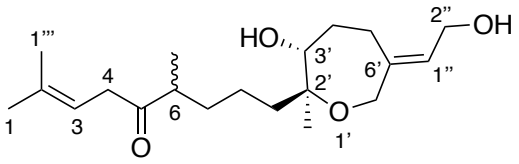
Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.
Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes en pages 1 et 10. Le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il le souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissant. Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé en pages 9 pour la première partie et 21 et 22 pour la deuxième.

Le Zoapatanol

Le (+)-zoapatanol est un oxépane diterpénoïde isolé des feuilles de la plante mexicaine zoapatle (*Montanoa tomentosa*), que les femmes mexicaines utilisent depuis des siècles en décoction pour provoquer les règles, faciliter l'accouchement ou mettre fin à une grossesse précoce. Des études récentes confirment que le zoapatanol et ses métabolites pourraient être responsables de l'activité antifertile observée. En 1979, l'isolement et la structure (ci-dessous) du (+)-zoapatanol ont été décrits.



(+)-Zoapatanol

En raison de son profil biologique et de sa structure complexe, plusieurs approches synthétiques ont été envisagées pour sa préparation. Au total, sept synthèses du zoapatanol ont été publiées parmi lesquelles deux sont énantiosélectives.

La première partie de ce problème se focalise sur une synthèse racémique décrite par l'équipe de R. Chen.[1] La deuxième partie aborde une synthèse plus récente, également racémique, décrite par l'équipe de J. Cossy.[2]

Questions préliminaires

1- Donner la configuration absolue des centres stéréogènes 2' et 3' du (+)-zoapatanol en justifiant votre réponse.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) du (+)-zoapatanol comporte, entre autres, les signaux suivants :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
5,30	1	t, ^3J = 7,0 Hz	3,16	2	d, ^3J = 7,0 Hz
5,47	1	t, ^3J = 7,0 Hz	1,73	3	s
4,20	2	d, ^3J = 7,0 Hz	1,63	3	s

2- Attribuer les différents signaux du tableau à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du (+)-zoapatanol en justifiant les multiplicités observées (voir les données RMN en page 9).

---

[1] Chen, R.; Rowand, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6609-6611.

[2] Taillier, C.; Gille, B.; Bellosta, V.; Cossy, J., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2097-2108.

Synthèse de R. Chen (1980)[1]

La première synthèse totale du (±)-zoapatanol, décrite par l'équipe de R. Chen, nécessite de préparer à la fois l'époxy-diol **1** et le bromure aliphatique **2**, comme le suggère le plan rétrosynthétique du Schéma 1. Une fois ces deux précurseurs obtenus, ils sont assemblés, puis quelques transformations supplémentaires permettent d'aboutir à la molécule de (±)-zoapatanol.

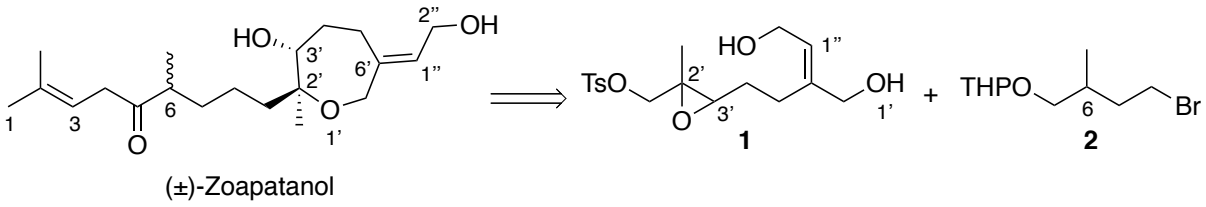


Schéma 1

L'époxy-diol **1** a été préparé à partir du myrcène, un monoterpène naturel, selon la séquence du Schéma 2.

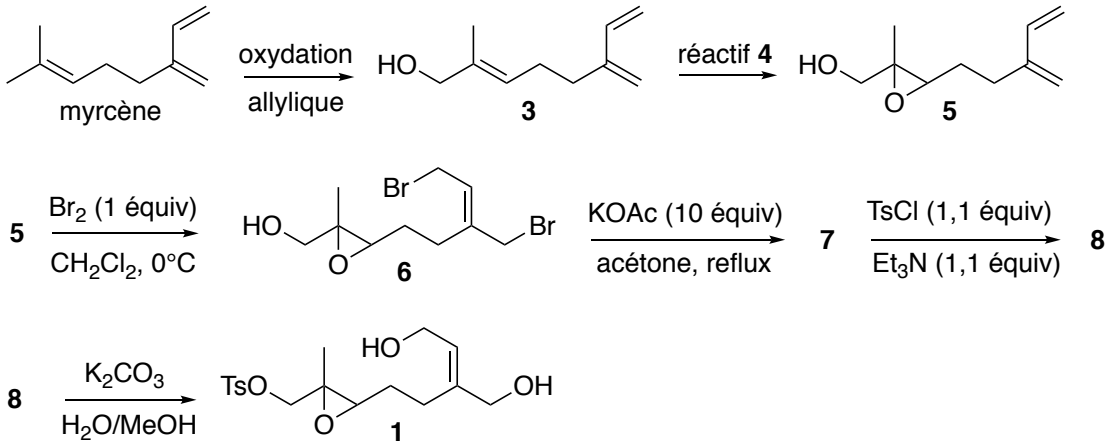


Schéma 2

3- Proposer un réactif **4** permettant la formation de l'époxy-alcool **5** à partir de l'alcool allylique **3**. Justifier la régiosélectivité observée lors de cette réaction. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation.

4- A l'aide du Document 1, en page 3, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **6** à partir de l'époxy-alcool **5** (la stéréochimie de la double liaison du composé dibromé ne sera pas discutée). Pourquoi est-il important de n'utiliser qu'un équivalent de dibrome dans cette réaction ?

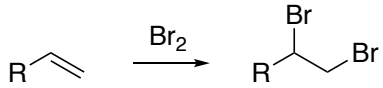
5- Donner la structure du composé **7** obtenu par traitement du dibromé **6** par un excès d'éthanoate de potassium (KOAc soit $KOC(=O)CH_3$).

6- Donner la structure du composé **8** obtenu par traitement du composé **7** par du chlorure de tosyle (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape ? En raisonnant par analogie avec la réaction d'un alcool et d'un chlorure d'acide, proposer un mécanisme pour cette réaction.

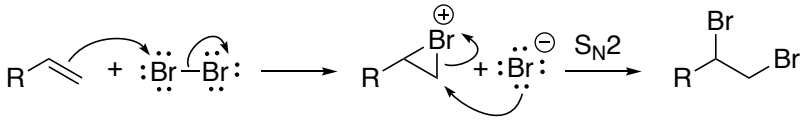
7- Quel type de réaction a lieu lors de la formation de l'époxy-diol **1** à partir du composé **8** ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

***Document 1** : Bromation des alcènes*

La réaction de bromation des alcènes permet d'accéder à des alcanes 1,2-dibromés (ces derniers pouvant, entre autres, être utilisés pour la formation d'alcynes). La réaction s'effectue par traitement d'un alcène par du dibrome, dans un solvant inerte et à l'abri de la lumière pour éviter des réactions radicalaires parasites.



D'un point de vue mécanistique, il y a, dans une première étape, formation d'un ion bromonium ponté, issu de l'attaque de la double liaison sur le dibrome. Il s'ensuit une attaque nucléophile du bromure formé (Br^-) sur l'ion bromonium via un mécanisme S_N2.



Le bromure aliphatique **2**, dont la fonction alcool est protégée par un groupement tétrahydropyrane (THP), a été synthétisé à partir du bromure allylique **9** (Schéma 3).

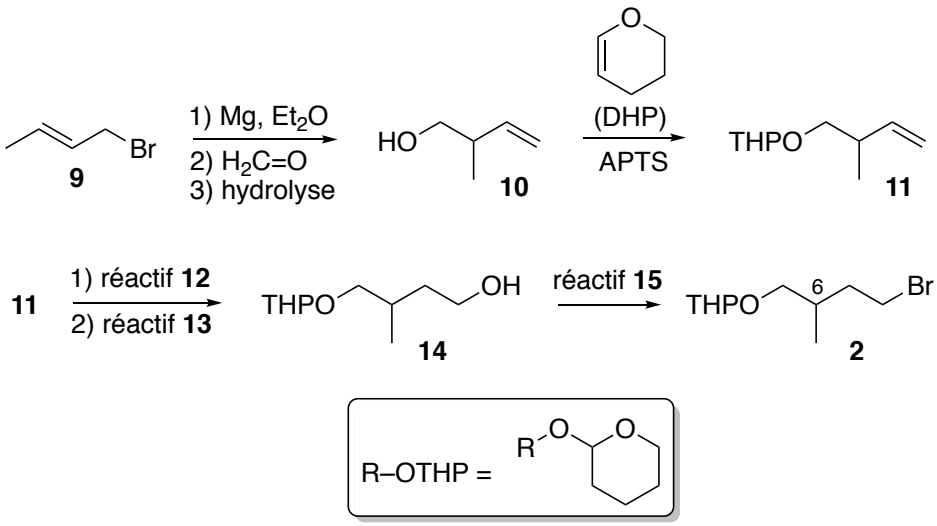


Schéma 3

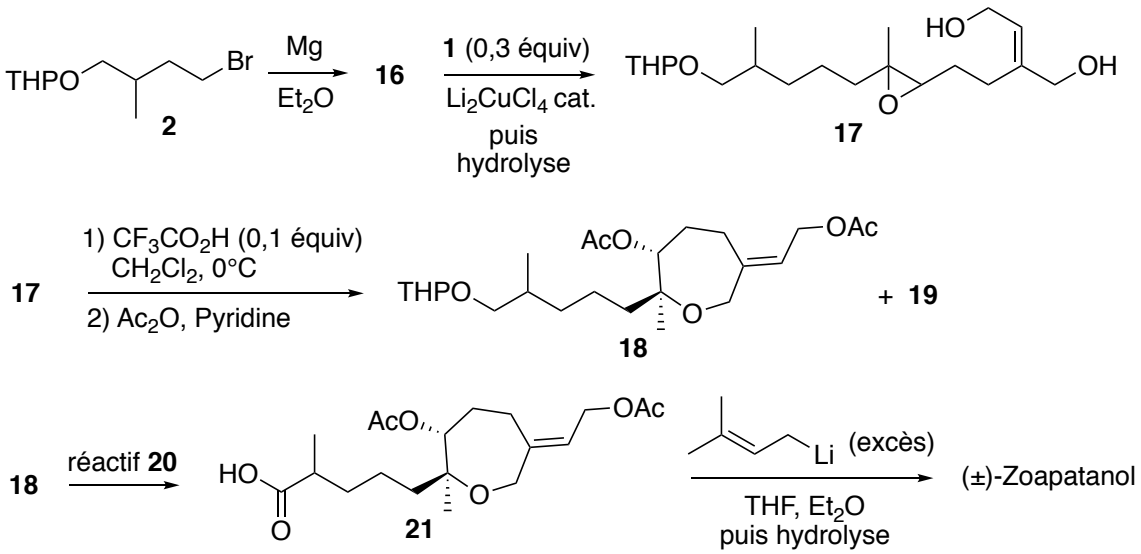
8- Le traitement du bromure allylique **9** par du magnésium, suivi de l'addition de méthanal ($H_2C=O$) conduit après hydrolyse à la formation de l'alcool **10**. A l'aide d'un modèle approprié, expliquer la formation de l'alcool **10** à partir du bromure allylique **9**.

9- Proposer un mécanisme réactionnel pour la protection de l'alcool **10** en présence de dihydropyrane (DHP) et d'acide 4-toluènesulfonique (APTS). Justifier la régiosélectivité de la réaction.

10- En deux étapes, l'alcène **11** est transformé en alcool primaire **14**. Indiquer les conditions réactionnelles pour ces deux réactions : réactif **12** et réactif **13**.

11- Le dérivé bromé attendu **2** est finalement obtenu par traitement de l'alcool **14** par un réactif approprié. Proposer des conditions réactionnelles pour effectuer cette réaction (réactif **15**). Quel autre produit peut être formé lors de cette étape ?

Dans la suite de la synthèse les fragments **1** et **2** sont assemblés, puis après quelques fonctionnalisations, le cycle à 7 chaînons est créé pour finalement conduire au (±)-zoapatanol (Schéma 4).



THF : tétrahydrofurane.

Schéma 4

12- Donner la structure du composé **16** et indiquer les principales conditions à respecter (en les justifiant) pour réaliser sa préparation avec succès.

13- Dans la formation de l'époxy-diol **17**, pourquoi est-il nécessaire d'utiliser un excès de composé **16** ? Proposer une alternative qui aurait pu permettre d'éviter l'utilisation d'un tel excès.

14- L'époxy-diol **17** est ensuite cyclisé en présence d'une quantité catalytique d'acide 2,2,2-trifluoroéthanoïque (CF_3CO_2H). Quel est le rôle de cet acide ? Comparer son pK_A à celui de l'acide éthanoïque (CH_3CO_2H). Justifier votre réponse.

15- A côté du produit attendu **18** se forme un autre composé cyclique à six chaînons, **19**. Proposer une structure pour ce composé (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie du composé **19**). Proposer une méthode pour séparer les composés **18** et **19**.

16- Sachant que le groupement THPO se déprotège facilement en milieu acide aqueux , proposer des conditions réactionnelles (réactif **20**) pour préparer le précurseur **21** directement à partir du composé **18**.

17- Lors de la dernière étape qui aboutit à la formation du zoapatanol, les auteurs utilisent un excès d'organolithien (dont la réactivité est proche de celle de l'organomagnésien correspondant). Proposer une explication.

Synthèse de J. Cossy (2005)[2]

Une autre synthèse racémique du zoapatanol décrite par l'équipe de J. Cossy fait intervenir une réaction de cyclisation efficace pour la formation du cycle à sept chainons.[2] La synthèse débute avec la préparation des deux précurseurs **26** et **32** (Schéma 5 et Schéma 6 en page 6), qui sont ensuite assemblés.



Schéma 5

Une des fonctions alcool du diol **22** est protégée via la formation d'un éther silylé (Document 2) avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBSCl), puis la fonction alcool restante est mise à réagir avec le réactif **23** pour conduire au composé **24**. L'analyse du composé **24** par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) fournit des spectres qui présentent, entre autres les caractéristiques suivantes :

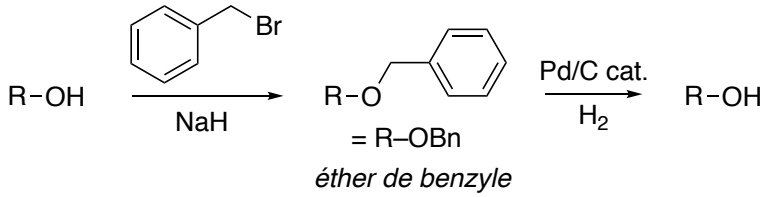
• IR : bande d'absorption intense à 1730 cm^{-1} ;

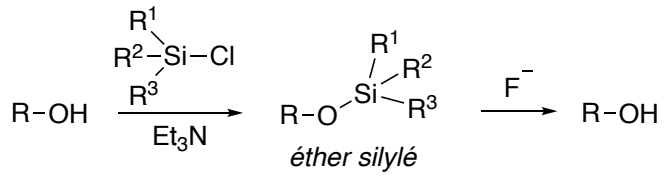
• RMN ^{1}H : un triplet à 9,78 ppm intégrant pour un hydrogène dont la constante de couplage ^3J a pour valeur 1,8 Hz.

18- A l'aide de ces données spectroscopiques, proposer, en justifiant votre réponse, une structure pour le composé **24** (voir les données RMN et IR en page 9). Proposer un réactif (réactif **23**) permettant de former le produit **24**.

***Document 2** : Protection de la fonction alcool via la formation d'éthers*

Dans une synthèse, les groupements hydroxyles sont très souvent protégés. Les groupements protecteurs couramment utilisés pour réaliser ces protections sont les éthers de benzyle (R–OBn) et/ou les éthers silylés (R–OSiR^{1}R^{2}R^3). Les conditions correspondant à leur formation via des réactions de substitution, ainsi que celles de leur déprotection, sont décrites ci-dessous.

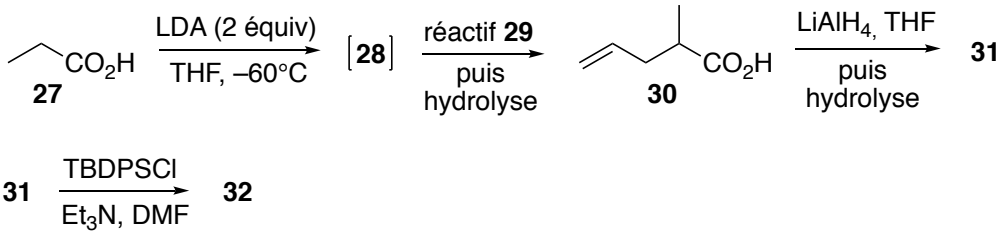




Les éthers de benzyle sont facilement déprotégés par hydrogénolyse (H_2, Pd/C cat.), alors que les éthers silylés sont coupés en présence d'ions fluorures. Les éthers silylés fréquemment utilisés sont ceux comportant un groupement *tert*-butyldiméthylsilyle (R^1 = *t*Bu, R^2 = R^3 = Me) abrégé TBS, ou un groupement *tert*-butyldiphénylsilyle (R^1 = *t*Bu, R^2 = R^3 = C_6H_5) abrégé TBDPS.

19- Proposer un réactif (réactif **25**) permettant la formation de l'iodure vinylique **26** à partir du composé **24**. Écrire l'équation bilan de cette réaction et en donner le nom.

La synthèse du deuxième fragment (composé **31**) débute par le traitement de l'acide carboxylique **27** par deux équivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA, *i*Pr_2NLi) pour conduire à l'intermédiaire **28** (Schéma 6).



THF : tétrahydrofurane. DMF : *N*,*N*-diméthylformamide

Schéma 6

20- Proposer une structure pour l'intermédiaire **28**. Pourquoi utilise-t-on deux équivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA) ?

21- Proposer un réactif (réactif **29**) permettant la formation de l'acide **30** à partir de l'intermédiaire **28**.

22- Proposer une structure pour le composé **31**, obtenu par réaction de l'acide carboxylique **30** avec $LiAlH_4$.

23- A l'aide du Document 2 en page 5, proposer une structure pour le composé **32** obtenu à partir du composé **31** par traitement avec du chlorure de *tert*-butyldiphénylsilyle (TBDPSCl) en milieu basique.

Par la suite, le composé **32** est traité par du 9-BBN pour conduire au composé **33**. Ce dernier est engagé dans une réaction de couplage de Suzuki-Miyaura en présence de l'iodure vinylique **26** et d'une quantité catalytique de palladium en milieu basique (K_3PO_4, Schéma 7).

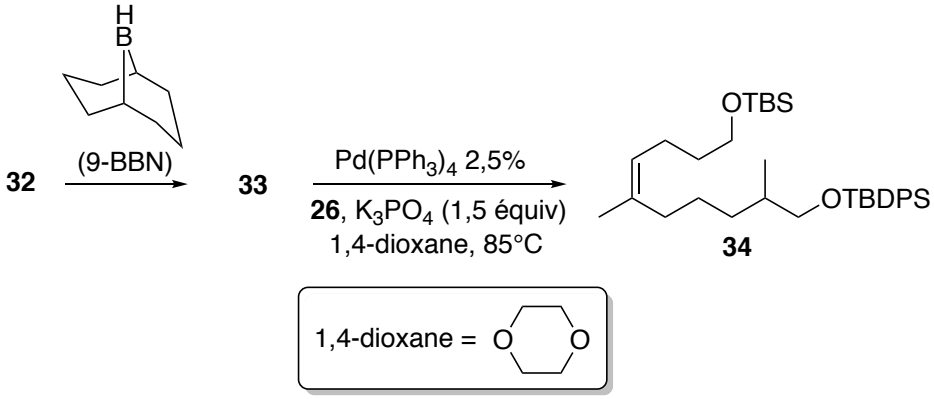


Schéma 7

24- Proposer une structure pour le composé **33**.

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, dont l'un des auteurs a obtenu le prix Nobel de chimie en 2010, est une réaction très utilisée dans l'industrie pharmaceutique. Le mécanisme simplifié de la réaction fait intervenir trois étapes élémentaires (Schéma 8).

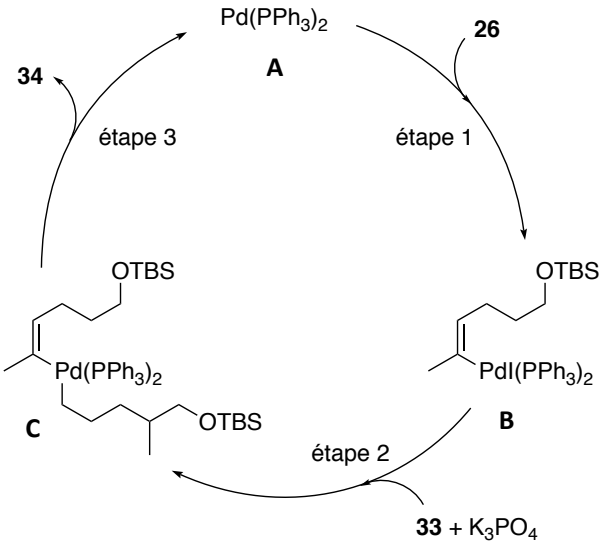


Schéma 8

25- Donner les nombres d'oxydation formels du palladium dans les intermédiaires **A**, **B** et **C**.

26- Nommer les étapes élémentaires 1 et 3.

Une fois le couplage de Suzuki-Miyaura réalisé, le composé **33** est, après différentes étapes, transformé en éther **43** (Schéma 9, ci-dessous).

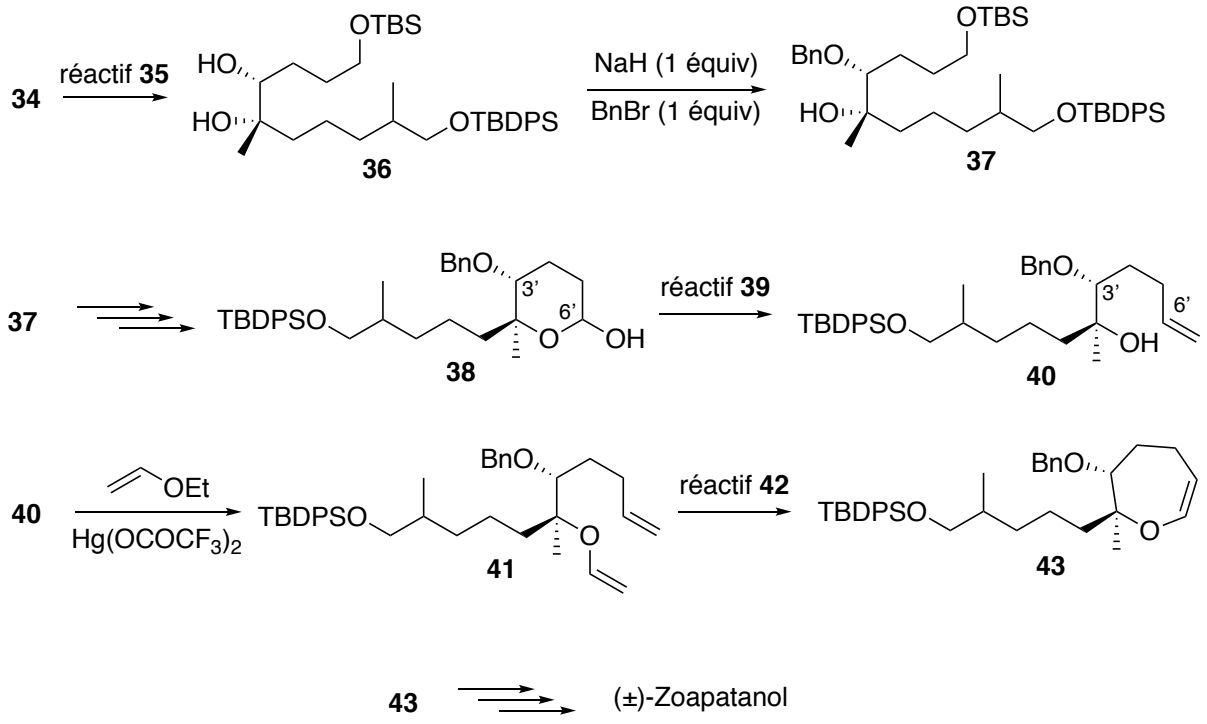


Schéma 9

27- Proposer des conditions (réactif **35**) pour préparer le diol *syn* **36** à partir de l'alcène **34**.

28- Justifier la régiosélectivité de la protection par le benzyle (Bn) du diol **36** (Document 2).

Par départ du groupe *tert*-butyldiméthylsilyle (TBS), oxydation de l'alcool libéré en acide carboxylique, puis semi-réduction de la lactone résultante par l'hydrure de diisobutyl-aluminium, l'alcool **37** est transformé en lactol **38** en trois étapes.

29- Quel est le nom de la fonction chimique portée par l'atome de carbone fonctionnel $C_{6'}$ du lactol **38** ? Cette molécule est en équilibre avec une forme minoritaire ouverte. Proposer une structure pour cette forme ouverte du lactol **38**.

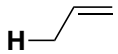
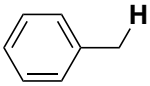
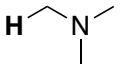
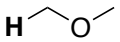
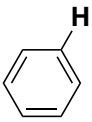
30- Proposer un réactif **39** permettant de former l'alcène **40** à partir de la forme ouverte précédente. Donner une synthèse en deux étapes du réactif **39**.

31- Proposer un catalyseur (réactif **42**) permettant d'effectuer la cyclisation de l'éther **41** en éther **43**. Quel est le nom de cette réaction ?

Finalement, le (±)-zoapatanol est obtenu en quelques étapes non étudiées ici à partir du composé **43**.

DONNEES

RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques)[3]

Proton	δ (ppm)
	1,5–2,4
	2,3–2,9
	2,3–3,7
	3,4–4,2
	4,5–7,2
	6,5–9,0
	9,0–10,5

IR (gamme de fréquences de vibration)[3]

Liaison	ν (cm^{-1})	Intensité
O–H alcool	3650–3200	forte, large
C=O ester aliphatique	1750–1730	forte
C=O ester conjugué	1730–1715	forte
C=O aldéhyde aliphatique	1740–1720	forte
C=O cétone aliphatique	1725–1705	forte
C=O aldéhyde conjugué	1705–1680	forte
C=O cétone conjuguée	1705–1680	forte
C=C alcène	1675–1645	moyenne
C=C alcène conjugué	1650–1635	moyenne

pK_A de quelques acides dans l'eau.

Couple	pK_A
$CF_3CO_2H/CF_3CO_2^-$	– 0,8
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	4,8
HCO_3^-/CO_3^{2-}	10,3
Et_3NH^+/Et_3N	10,8
ROH/RO^-	16 (alcool primaire)
	16,5 (alcool secondaire)
	17 (alcool tertiaire)
$(iPr)_2NH/(iPr)_2N^-$	36
$R\text{-}H/R^-$	~ 50

[3] Prestsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds*. 4th ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2009.

Le zinc : de l'ion en solution au matériau

Toutes les réponses doivent être justifiées par un raisonnement ou un calcul approprié. Lorsqu'ils sont nécessaires pour répondre aux questions, les calculs numériques peuvent être effectués « à la main », parfois en s'en tenant aux ordres de grandeurs avec la précision.

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui connaît à l'heure actuelle un fort intérêt pour des applications potentielles en optoélectronique (électrodes transparentes, diodes électroluminescentes, etc.).

Le problème porte sur la chimie du zinc en milieu aqueux avec comme applications le dépôt de couches minces de ZnO par une méthode électrochimique (partie I en page 10 et partie II en page 15) et la réalisation de jonctions oxyde de zinc / silicium (partie III en page 15).

I. Chimie du zinc en milieu aqueux

I.1. Espèces en solution aqueuse

Le zinc peut se présenter en solution aqueuse sous les formes solubles suivantes : $Zn^{2+}_{(aq)}$, $[Zn(OH)]^{+}_{(aq)}$, $Zn(OH)_{2\,(aq)}$, $[Zn(OH)_3]^{-}_{(aq)}$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$.

On notera β_n les constantes des équilibres :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + nOH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_n]^{2-n}_{(aq)}$$

où $n = 1, 2, 3, 4$.

Le complexe $Zn(OH)_2$ peut aussi précipiter sous forme solide $Zn(OH)_{2\,(s)}$.

On notera K_S la constante de l'équilibre :

$$Zn(OH)_{2\,(s)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^-$$

32- Donner l'expression générale d'une constante β_n et son expression dans l'approximation des solutions diluées.

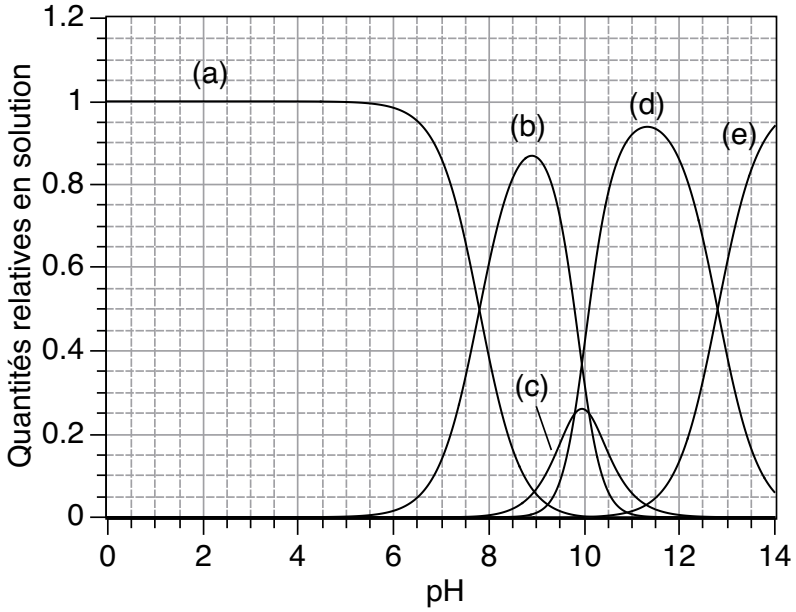


Figure 1 : Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse.

33- La figure 1 représente les courbes de prédominance des espèces en solution. Indiquer pour chaque courbe l'espèce correspondante.

34- On note $[\mathrm{Zn}]_T$ la concentration totale en zinc en solution à la limite de solubilité de $\mathrm{Zn(OH)_2}$. Déterminer l'expression littérale de $[\mathrm{Zn}]_T$ en fonction du pH, des constantes β_n, de K_S et du produit ionique de l'eau K_e.

La figure 2 représente la courbe $\log([Zn]_T/c_0)$, où $[\mathrm{Zn}]_T$ est la concentration totale en zinc en solution aqueuse et $c_0 = 1$ mol.L^{-1} , en fonction du pH.

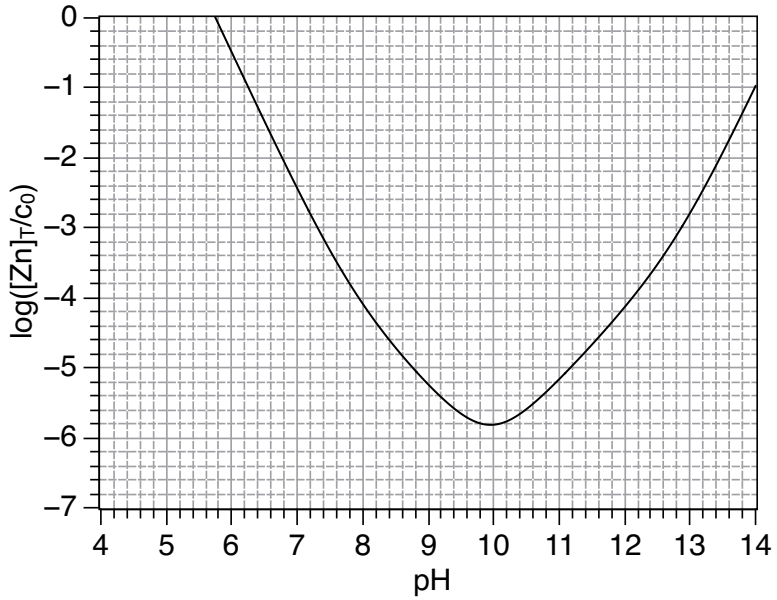


Figure 2 : Logarithme de $[\mathrm{Zn}]_T/c_0$.

35- Pour quelle raison cette courbe présente-t-elle un minimum ?

36- A partir du résultat de la question **34** déterminer des approximations affines de la fonction $\log([\mathrm{Zn}]_T/c_0) = f(pH)$ dans un domaine de pH proche du minimum et retrouver la valeur du pH au minimum de $[\mathrm{Zn}]_T$.

I.2. Diagramme potentiel-pH du zinc

La figure 3 montre le diagramme potentiel-pH du zinc, établi pour une concentration $[\mathrm{Zn}]_T = 10^{-2}$ mol.L^{-1}, à la limite de solubilité.

37- Sous quelle forme est le zinc dans le domaine D (justifier la réponse) ?

38- A l'aide des figures 1 et 2, déterminer les valeurs de pH correspondant aux frontières A-B et B-C et les formes prédominantes du zinc dans les domaines A, B et C.

39- En considérant les formes prédominantes du zinc dans les domaines A, B ou C, déterminer par le calcul les équations des droites aux frontières A-D, B-D et C-D.

40- Que représentent les droites en pointillés d_1 et d_2 sur la figure 3 ? Donner les demi-équations rédox correspondantes.

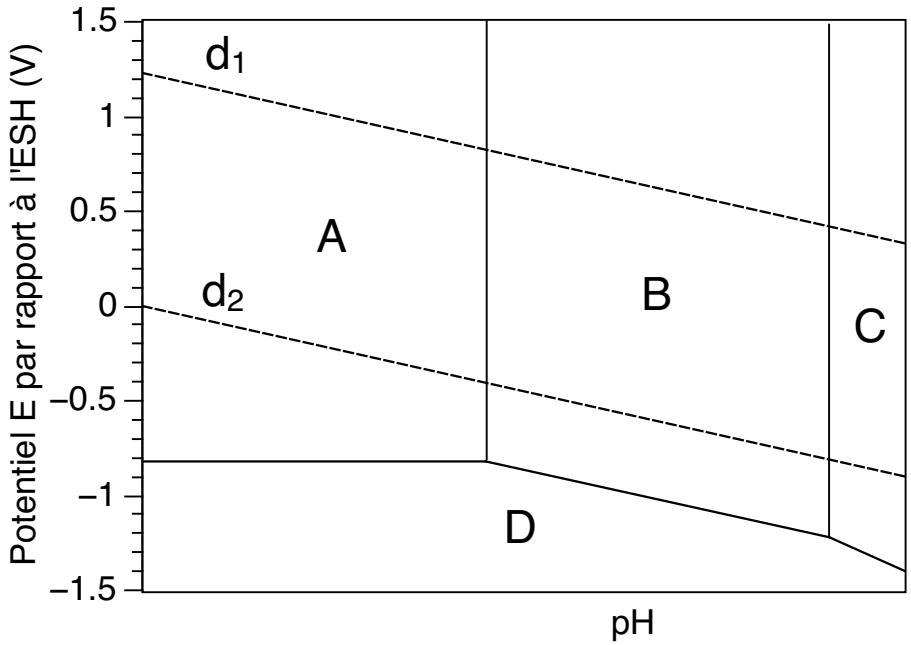


Figure 3 : Diagramme potentiel-pH du zinc en milieu aqueux à 25 °C
(les potentiels sont relatifs à l'électrode standard à hydrogène, ESH).

I.3. Electrodépôt de ZnO

L'oxyde de zinc, ZnO, peut être déposé sous forme de film mince sur un substrat plan par une méthode électrochimique en milieu aqueux, appelée électrodépôt (Document 3).

***Document 3** : Procédé d'électrodépôt de ZnO*

L'électrodépôt s'effectue dans une cellule électrochimique contenant un substrat plan sur lequel sera déposé le film de ZnO (typiquement une lame de verre recouverte d'une couche mince d'un matériau conducteur électrique) et constituant l'électrode de travail, une contre-électrode (de Pt ou de Zn) et une électrode de référence. La cellule contient une solution aqueuse dans laquelle on a dissous un sel de zinc, typiquement $ZnCl_2$, en concentration 10^{-2} mol.L^{-1}.

A l'électrode de travail se produit une réduction du dioxygène dissous :

$$\frac{1}{2}O_{2(aq)} + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \qquad (1)$$

$Zn(OH)_2$ se dépose alors sur l'électrode de travail selon la réaction :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_{2(s)} \qquad (2)$$

L'hydroxyde de zinc formé se déshydrate ensuite pour former ZnO selon la réaction :

$$Zn(OH)_{2(s)} \longrightarrow ZnO_{(s)} + H_2O \qquad (3)$$

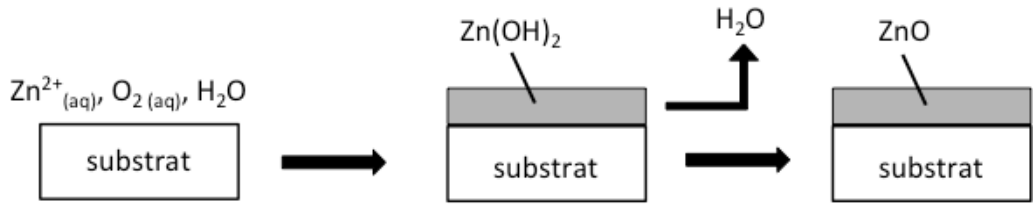


Schéma simplifié du procédé d'électrodépôt de ZnO

41- Dans quelle partie du diagramme potentiel-pH (figure 3) doit-on se placer pour former $Zn(OH)_2$ solide sur le substrat selon le procédé décrit dans le Document 3 ?

42- Quel est l'intérêt d'utiliser la réaction électrochimique (1) du Document 3 pour réaliser le dépôt d'une couche mince de ZnO sur le substrat, plutôt que d'ajuster le pH en ajoutant un acide ou une base ?

43- A l'aide des informations fournies par la figure 4, montrer que la couche mince finale déposée sur le substrat est bien constituée de ZnO et non de $Zn(OH)_2$

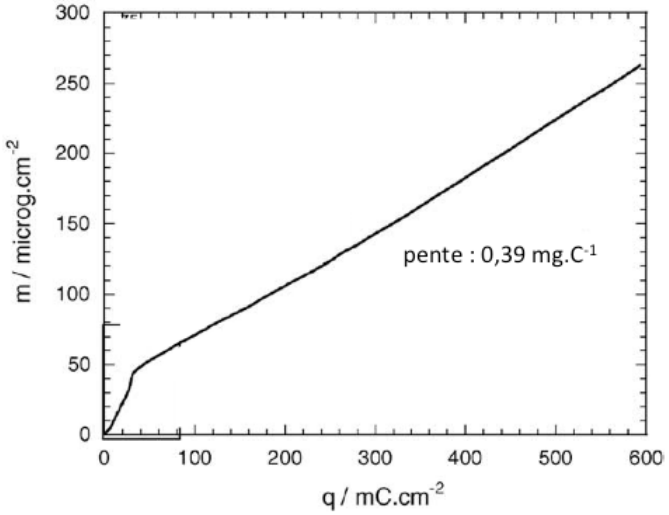
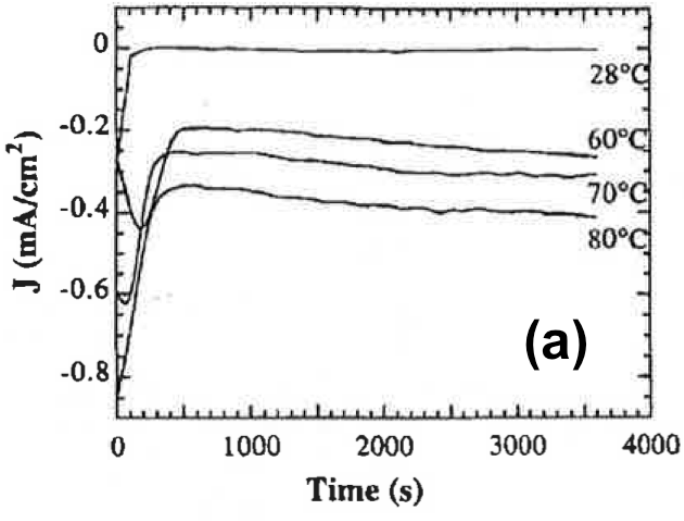


Figure 4 : Masse de ZnO déposée par unité de surface sur le substrat en fonction de la charge électrique par unité de surface échangée.[4]

44- Estimer l'épaisseur de la couche de ZnO formée pour une charge électrique échangée de 600 $mC.cm^{-2}$.

45- A partir du bilan des équations (1), (2) et (3) du Document 3, établir la relation littérale entre la vitesse de formation de ZnO, exprimée en masse par unité de surface et unité de temps et la densité de courant électrique (intensité par unité de surface).

46- A l'aide de la figure 5, déterminer l'ordre de la cinétique de formation de ZnO pour des temps supérieurs à 500 s. Quelle grandeur caractéristique de la cinétique pourrait-on déterminer à partir des courbes à différentes températures des figures 5a ou 5b, pour des temps supérieurs à 500 s ?



[4] D'après A. Goux *et al*., Electrochimica Acta 50, 2239–2248 (2005).

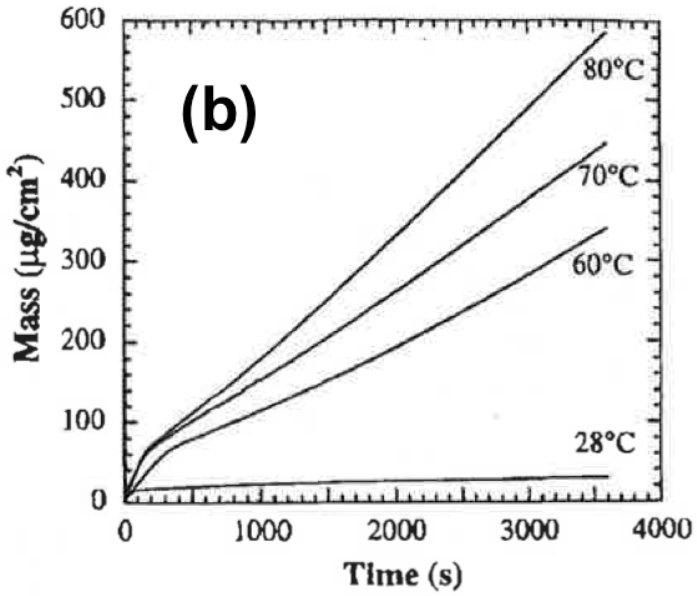


Figure 5 : (a) Densité de courant et (b) masse par unité de surface de ZnO déposé en fonction du temps lors de l'électrodépôt de ZnO à différentes températures. La concentration en O_2 est fixée.[5]

II- Le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$

47- Quelles sont les orbitales de H et de O susceptibles de se combiner pour former la liaison entre H et O dans l'ion hydroxo (OH^-) ? Pour l'oxygène, on se limitera aux orbitales de valence 2s et 2p. On notera *z* l'axe internucléaire de l'ion (OH^-).

48- Tracer le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'ion (OH^-). Ces orbitales moléculaires devront être positionnées de manière cohérente par rapport aux orbitales atomiques de H et de O.

49- Pour chaque orbitale moléculaire, donner les orbitales atomiques qui la composent et discuter les poids relatifs des orbitales atomiques constitutives.

50- Indiquer sur ce diagramme, en le justifiant, le nombre d'électrons occupant chacune des orbitales moléculaires de l'ion (OH^-).

51- Donner, en les justifiant, les configurations électroniques de l'atome de zinc Zn^0 et de l'ion Zn^{2+}.

52- A l'aide de la théorie VSEPR, déterminer la géométrie du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

[5] D'après S. Peulon et D. Lincot, J. Electrochem. Soc. 145, 864 (1998).

III- L'oxyde de zinc : un matériau technologique

III.1. Les variétés cristallines de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO peut se présenter sous deux formes cristallines notées (A) et (B) (figure 6) selon la pression et la température.

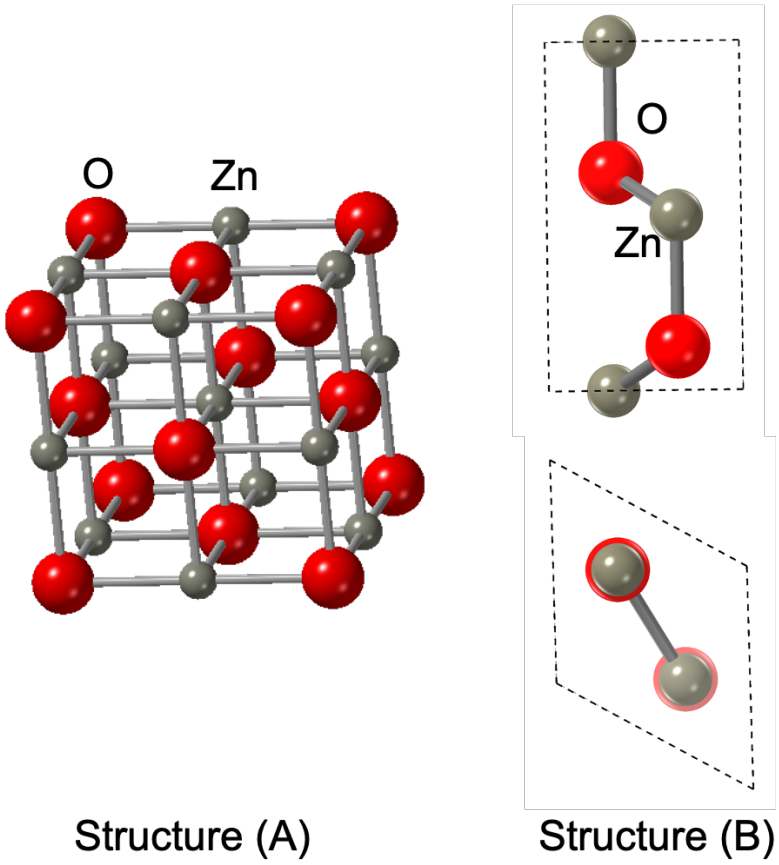


Figure 6 : Mailles des structures (A) et (B) de ZnO. La maille de la structure (B) est présentée sous deux angles différents.

53- A quel type de réseau cristallin correspond la structure (A) ?

54- Sans utiliser le volume de la maille, déterminer le(s) paramètre(s) de maille de la structure (A).

55- Dans quels types de polyèdre de coordination se situent les ions (cations et anions) dans la structure (A) ?

56- Déterminer le nombre de cations et le nombre d'anions par maille pour les structures (A) et (B). En déduire le rapport des compacités pour les structures (A) et (B).

57- Dans le diagramme de phase pression-température de la figure 7, indiquer, en le justifiant, lesquels des domaines (1) et (2) correspondent aux structures (A) et (B).

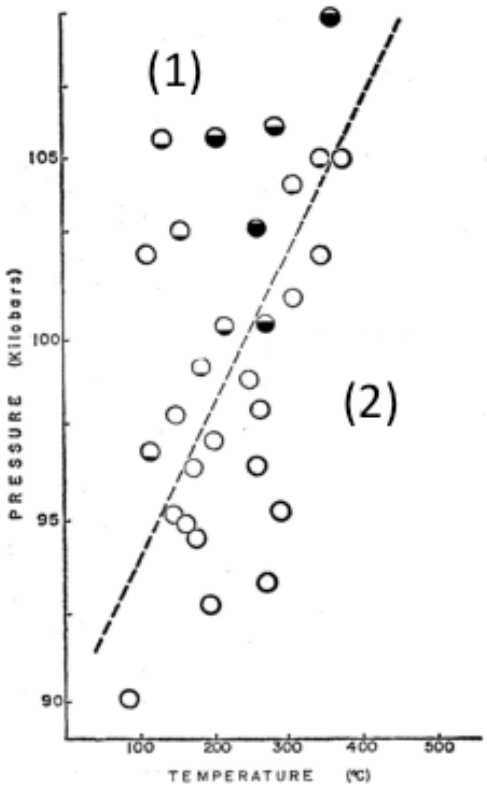


Figure 7 : Diagramme de phase pression-température de ZnO.[6]

[6] D'après C. H. Bates *et al*., *Science* 137, 993 (1962).

III.2. Réalisation d'une jonction ZnO sur Silicium

Document 4 *: Description d'une jonction ZnO sur silicium*

Une jonction est un dispositif constitué de l'association de deux matériaux ayant des propriétés électriques de natures différentes. Les jonctions interviennent au cœur de nombreux composants électroniques ou optoélectroniques. Dans une jonction, au moins un des deux matériaux est déposé sous forme de couche mince (épaisseur inférieure au micromètre) sur l'autre matériau, l'interface entre les deux matériaux étant plane.

Les couches minces de ZnO peuvent être déposées sur un substrat par différentes méthodes « physiques » ou « chimiques ». La technique *Pulsed Electron Deposition* (PED) compte parmi les méthodes physiques. Elle consiste à bombarder une cible, ici de ZnO, avec un faisceau pulsé d'électrons. L'impact du faisceau sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou d'ions qui vont ensuite se redéposer sur le substrat, dans le cas présent un *wafer* de silicium, pour former une couche mince de ZnO. L'ensemble est placé dans une enceinte sous vide.

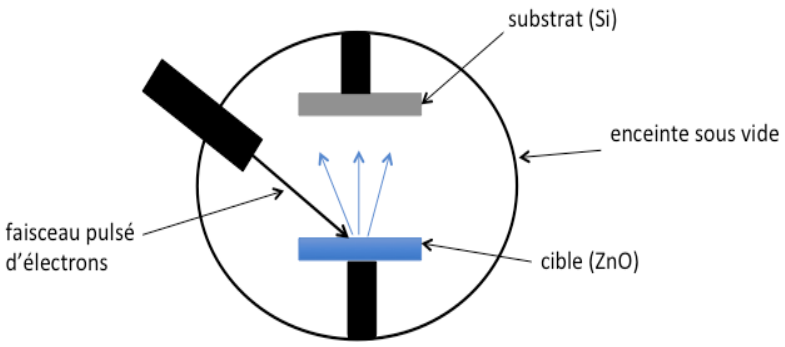


Schéma simplifié d'une enceinte de dépôt de couche mince par PED

Le substrat de silicium avant dépôt est naturellement recouvert d'une fine couche de silice SiO_2 de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette couche persiste après dépôt de ZnO sur le substrat entre ZnO et Si.

Après dépôt, on peut être amené à effectuer un traitement thermique, appelé recuit, de la jonction afin d'améliorer la qualité cristalline de la couche mince de ZnO déposée. Les températures de recuit peuvent être suffisamment élevées pour induire des réactions entre les différentes phases solides présentes.

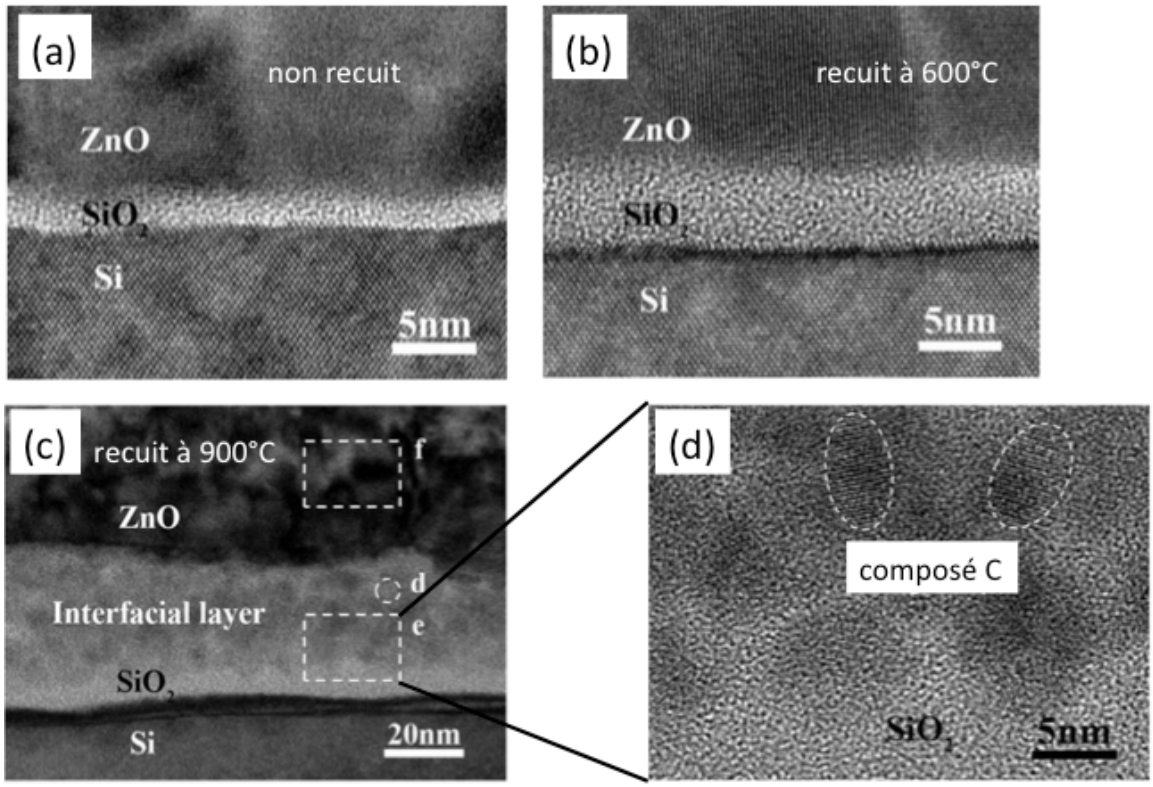
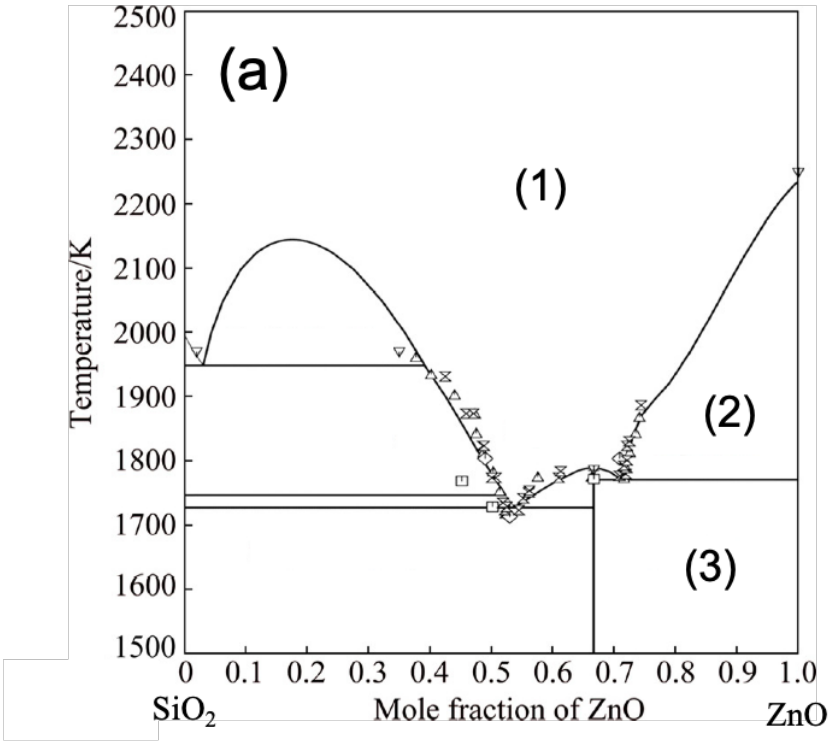


Figure 8 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. (a) Sans recuit après le dépôt, (b) après un recuit à 600 °C après le dépôt, (c) après un recuit à 900°C, (d) vue agrandie d'une partie de la couche « *Interfacial layer* ».[7]

58- La figure 8b montre qu'après un recuit à 600 °C de la jonction, il s'est produit une augmentation de l'épaisseur de la couche de SiO_2 entre la couche de ZnO et le substrat de silicium. Quelle réaction pourrait expliquer la croissance de cette couche ?

59- Montrer que la réaction proposée est possible (on pourra choisir les conditions de la figure 8b).

[7] D'après Q. Xie *et al*. , *Journal of Alloys and Compounds* 642, 131–135 (2015).



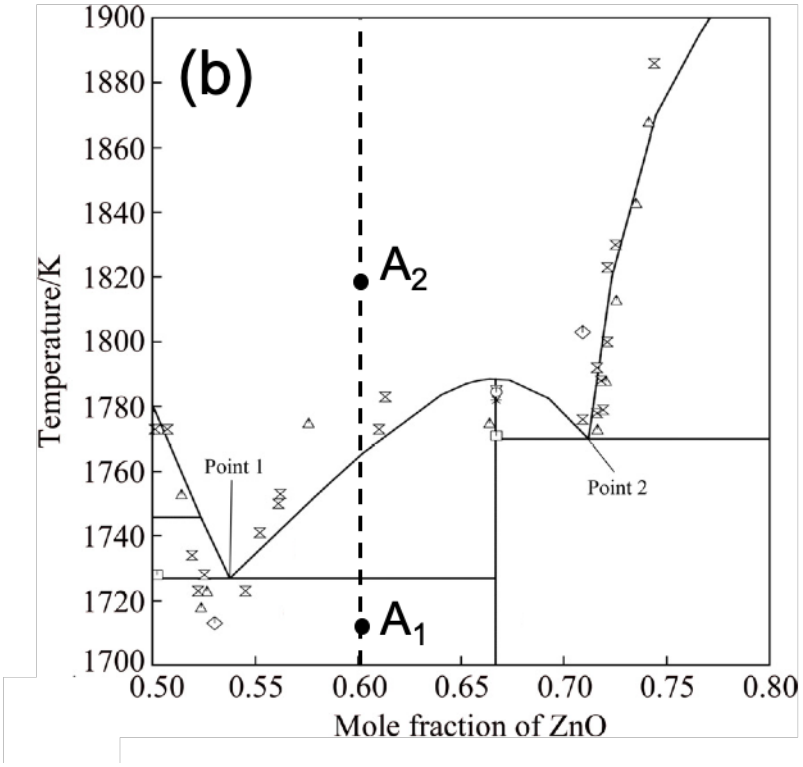


Figure 9 : Diagramme de phase du système ZnO-SiO_2 à pression ordinaire.[8] (a) Diagramme complet, (b) agrandissement de la partie centrale du diagramme.

Important : en dessous de 1700 K, les phases sont inchangées.

Lorsqu'on recuit la jonction à plus haute température (typiquement 900 °C), en plus de la croissance de la couche de SiO_2, on observe à l'intérieur de cette couche (« *Interfacial layer* » sur la figure 8c), la formation de nano-cristaux d'un autre composé, noté composé C (zones entourées sur la figure 8d).

[8] D'après I. Isomäki et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* China 28, 1869−1877 (2018)

60- Identifier le composé C et déterminer sa température de fusion.

61- Proposer une hypothèse pour expliquer pourquoi le composé C n'est pas observé dans les jonctions recuites à 600 °C.

62- Indiquer l'état, liquide ou solide et les constituants des phases présentes dans les domaines (1), (2) et (3) du diagramme de phases du système ZnO-SiO_2 (figure 9a).

63- Comment nomme-t-on les points notés « Point 1 » et « Point 2 » sur le diagramme de phases (figure 9b) ?

On considère un mélange ZnO-SiO_2, dans les proportions représentées par la ligne pointillée verticale sur le diagramme de phases (figure 9b).

64- Déterminer la composition des phases présentes et leurs proportions molaires au point A_1.

65- Représenter, en l'expliquant, la courbe d'analyse thermique lorsqu'on chauffe le mélange à partir du point A_1 jusqu'au point A_2 (figure 9b).

Fin de l'épreuve

DONNEES

Constantes d'équilibre β_n, K_S et K_e

$p\beta_1$	$p\beta_2$	$p\beta_3$	$p\beta_4$	pK_S	pK_e
-6,2	-10,1	-14,3	-15,5	16,5	14,0

Potentiels standards par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène

Zn^{2+} / Zn	O_2 / H_2O	H^+ / H_2
- 0,76 V	1,23 V	0 V

1 Faraday (F) = 96 500 C

$\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06\ V$ à T = 25 °C

Masse molaire de O : 16,00 $g.mol^{-1}$

Masse molaire de Zn : 65,41 $g.mol^{-1}$

Masse volumique de ZnO : $\rho = 5{,}6\ g.cm^{-3}$

Energies des orbitales atomiques de H et O

1s (H)	2s (O)	2p (O)
-13,6 eV	-32,3 eV	-15,8 eV

Rayons ioniques

Zn^{2+}	O^{2-}
0,074 nm	0,140 nm

Volumes des mailles des structures (A) et (B) de ZnO

Structure (A)	Structure (B)
0,0784 nm^3	0,0476 nm^3

Températures de fusion (T(K) = T(°C) + 273)

ZnO	SiO_2
2247 K	1986 K

Grandeurs standard dans la gamme 600 °C – 900 °C

	Zn	Si	ZnO	SiO_2
$\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	0	-340	-900
S_m^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	86	48	103	117

$\Delta_f H^0$: enthalpie molaire standard de formation, S_m^0: entropie molaire standard

Tableau périodique

1	1 1.0079 **H** Hydrogène																2 4.0025 **He** Hélium
2	3 6.941 **Li** Lithium	4 9.0122 **Be** Béryllium											5 10.811 **B** Bore	6 12.011 **C** Carbone	7 14.007 **N** Azote	8 15.999 **O** Oxygène	9 18.998 **F** Fluor	10 20.180 **Ne** Néon
3	11 22.990 **Na** Sodium	12 24.305 **Mg** Magnésium											13 26.982 **Al** Aluminium	14 28.086 **Si** Silicone	15 30.974 **P** Phosphore	16 32.065 **S** Soufre	17 35.453 **Cl** Chlore	18 39.948 **Ar** Argon
4	19 39.098 **K** Potassium	20 40.078 **Ca** Calcium	21 44.956 **Sc** Scandium	22 47.867 **Ti** Titane	23 50.942 **V** Vanadium	24 51.996 **Cr** Chrome	25 54.938 **Mn** Manganèse	26 55.845 **Fe** Fer	27 58.933 **Co** Cobalt	28 58.693 **Ni** Nickel	29 63.546 **Cu** Cuivre	30 65.39 **Zn** Zinc	31 69.723 **Ga** Gallium	32 72.64 **Ge** Germanium	33 74.922 **As** Arsenic	34 78.96 **Se** Sélénium	35 79.904 **Br** Brome	36 83.8 **Kr** Krypton
5	37 85.468 **Rb** Rubidium	38 87.62 **Sr** Strontium	39 88.906 **Y** Yttrium	40 91.224 **Zr** Zirconium	41 92.906 **Nb** Niobium	42 95.94 **Mo** Molybdène	43 96 **Tc** Technétium	44 101.07 **Ru** Ruthénium	45 102.91 **Rh** Rhodium	46 106.42 **Pd** Palladium	47 107.87 **Ag** Argent	48 112.41 **Cd** Cadmium	49 114.82 **In** Indium	50 118.71 **Sn** ?tain	51 121.76 **Sb** Antimoine	52 127.6 **Te** Tellure	53 126.9 **I** Iode	54 131.29 **Xe** Xénon
6	55 132.91 **Cs** Césium	56 137.33 **Ba** Baryum	57-71 **La..** Lanthanides	72 178.49 **Hf** Hafnium	73 180.95 **Ta** Tantale	74 183.84 **W** Tungstène	75 186.21 **Re** Rhénium	76 190.23 **Os** Osmium	77 192.22 **Ir** Iridium	78 195.08 **Pt** Platine	79 196.97 **Au** Or	80 200.59 **Hg** Mercure	81 204.38 **Tl** Thallium	82 207.2 **Pb** Plomb	83 208.98 **Bi** Bismuth	84 209 **Po** Polonium	85 210 **At** Astate	86 222 **Rn** Radon
7	87 223 **Fr** Francium	88 226 **Ra** Radium	89-103 **Ac..** Actinides	104 261 **Rf** Rutherfordium	105 262 **Db** Dubnium	106 266 **Sg** Seaborgium	107 264 **Bh** Bohrium	108 277 **Hs** Hassium	109 268 **Mt** Meitnérium	110 281 **Ds** Darmstadtium	111 280 **Rg** R ?ntgenium	112 285 **Cn** Copernicium	113 284 **Nh** Nihonium	114 289 **Fl** Flérovium	115 288 **Mc** Moscovium	116 293 **Lv** Livermorium	117 292 **Ts** Tennessine	118 294 **Og** Oganesson

57 138.91 **La** Lanthane	58 140.12 **Ce** Cérium	59 140.91 **Pr** Praséodyme	60 144.24 **Nd** Néodyme	61 145 **Pm** Prométhium	62 150.36 **Sm** Samarium	63 151.96 **Eu** Europium	64 157.25 **Gd** Gadolinium	65 158.93 **Tb** Terbium	66 162.50 **Dy** Dysprosium	67 164.93 **Ho** Holmium	68 167.26 **Er** Erbium	69 168.93 **Tm** Thulium	70 173.04 **Yb** Ytterbium	71 174.97 **Lu** Lutécium
89 227 **Ac** Actinium	90 232.04 **Th** Thorium	91 231.04 **Pa** Protactinium	92 238.03 **U** Uranium	93 237 **Np** Neptunium	94 244 **Pu** Plutonium	95 243 **Am** Américium	96 247 **Cm** Curium	97 247 **Bk** Berkélium	98 251 **Cf** Californium	99 252 **Es** Einsteinium	100 257 **Fm** Fermium	101 258 **Md** Mendélévium	102 259 **No** Nobélium	103 262 **Lr** Lawrencium

Z masse
Symbole
Nom

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/pc