



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.

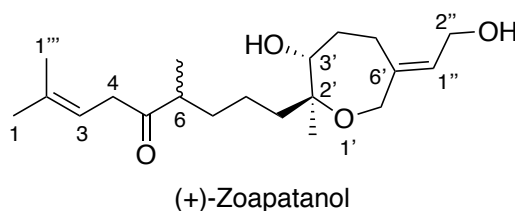


Téléchargé gratuitement sur

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.



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 ¹H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) du (+)-zoapatanol comporte, entre autres, les signaux suivants :

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

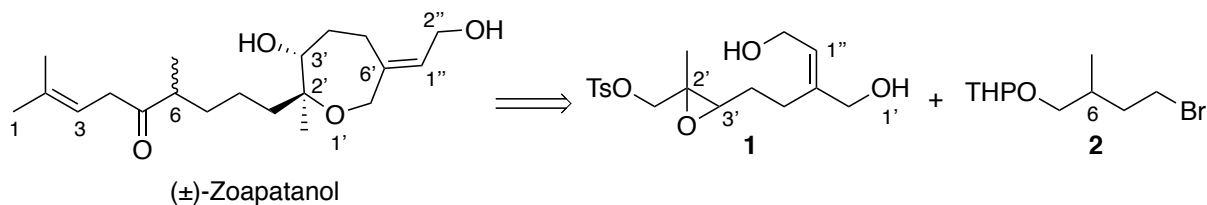


Schéma 1

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

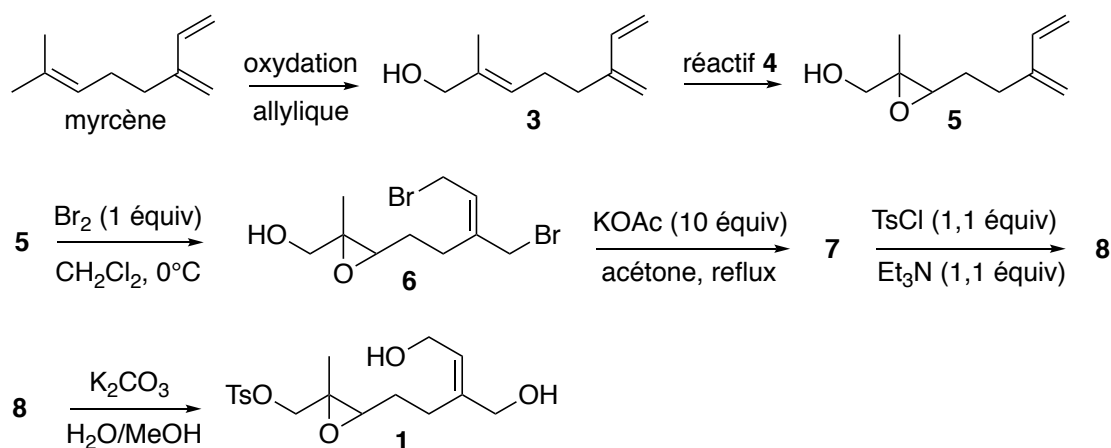


Schéma 2

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.

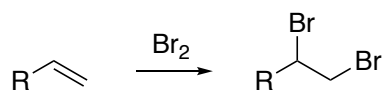
4- A l'aide du Document 1, en page 3, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **6** à partir de l'époxy-alcool **5** (la stéréochimie de la double liaison du composé dibromé ne sera pas discutée). Pourquoi est-il important de n'utiliser qu'un équivalent de dibrome dans cette 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)CH₃).

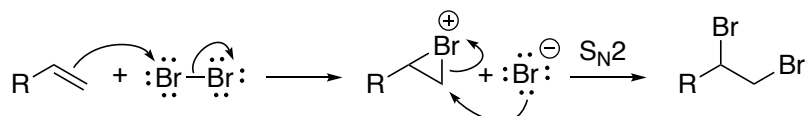
6- Donner la structure du composé **8** obtenu par traitement du composé **7** par du chlorure de tosyle (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape ? En raisonnant par analogie avec la réaction d'un alcool et d'un chlorure d'acide, proposer un mécanisme pour cette réaction.

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.

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 $\text{S}_{\text{N}}2$.



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).

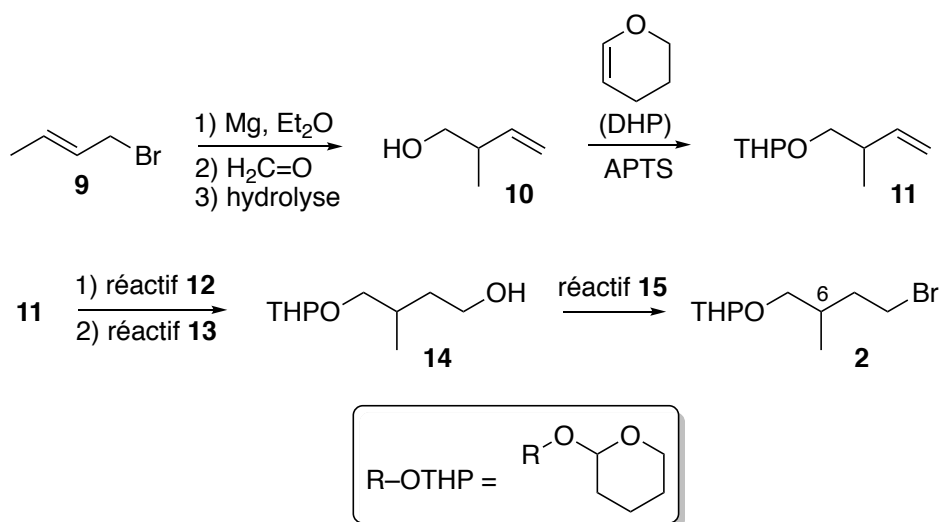


Schéma 3

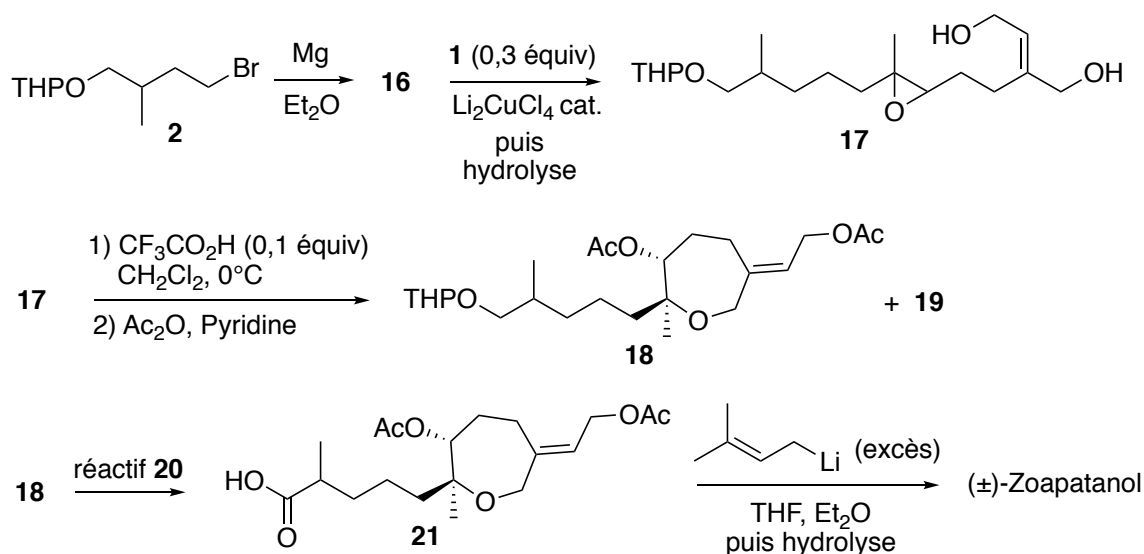
8- Le traitement du bromure allylique **9** par du magnésium, suivi de l'addition de méthanal ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) conduit après hydrolyse à la formation de l'alcool **10**. A l'aide d'un modèle approprié, expliquer la formation de l'alcool **10** à partir du bromure allylique **9**.

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 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$). Quel est le rôle de cet acide ? Comparer son pK_A à celui de l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). 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 chaînons.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

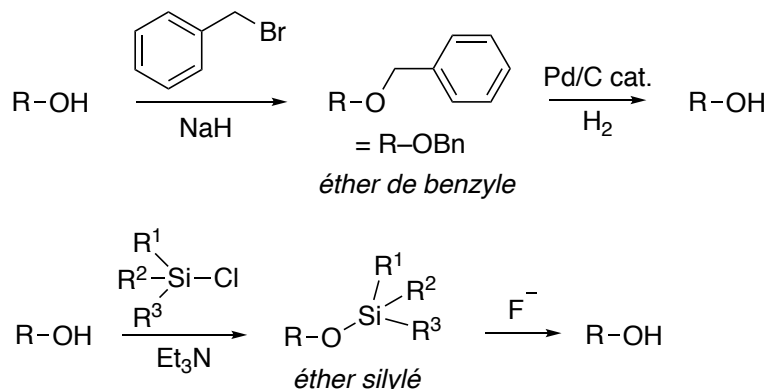
Une des fonctions alcool du diol **22** est protégée via la formation d'un éther silylé (Document 2) avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBSCl), puis la fonction alcool restante est mise à réagir avec le réactif **23** pour conduire au composé **24**. L'analyse du composé **24** par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) 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 ^1H : 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

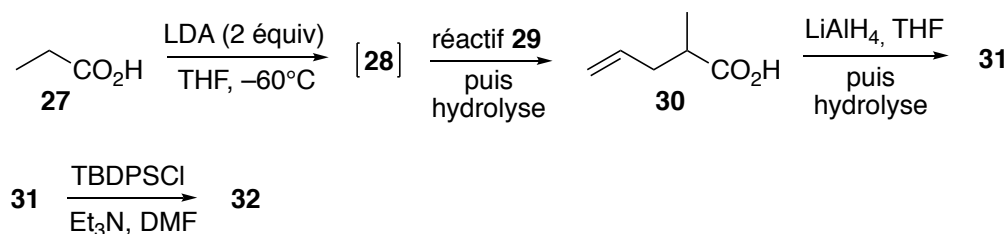
Dans une synthèse, les groupements hydroxyles sont très souvent protégés. Les groupements protecteurs couramment utilisés pour réaliser ces protections sont les éthers de benzyle ($\text{R}-\text{OBn}$) et/ou les éthers silylés ($\text{R}-\text{OSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$). Les conditions correspondant 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 ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$) abrégé TBS, ou un groupement *tert*-butyldiphénylsilyle ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) 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, $i\text{Pr}_2\text{NLi}$) pour conduire à l'intermédiaire **28** (Schéma 6).



THF : t\u00e9trahydrofurane. DMF : *N,N*-dim\u00e9thylformamide

Sch\u00e9ma 6

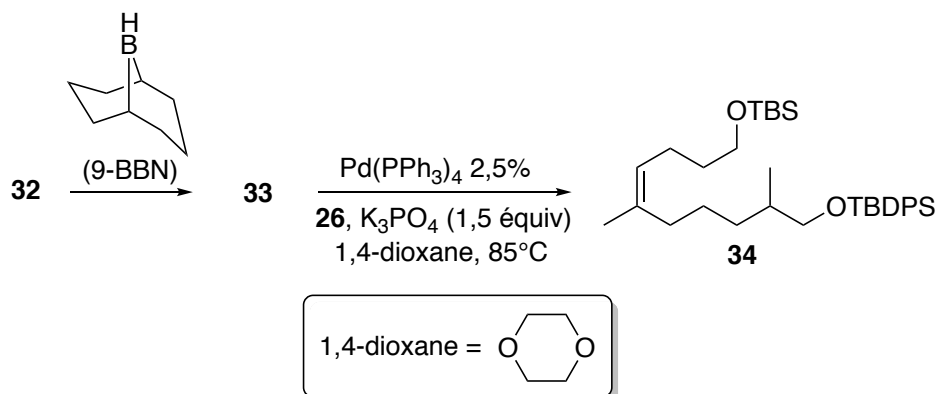
20- Proposer une structure pour l'interm\u00e9diaire **28**. Pourquoi utilise-t-on deux \u00e9quivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA) ?

21- Proposer un r\u00e9actif (r\u00e9actif **29**) permettant la formation de l'acide **30** \u00e0 partir de l'interm\u00e9diaire **28**.

22- Proposer une structure pour le compos\u00e9 **31**, obtenu par r\u00e9action de l'acide carboxylique **30** avec LiAlH_4 .

23- A l'aide du Document 2 en page 5, proposer une structure pour le compos\u00e9 **32** obtenu \u00e0 partir du compos\u00e9 **31** par traitement avec du chlorure de *tert*-butyldiph\u00e9nysilyle (TBDPSCI) en milieu basique.

Par la suite, le compos\u00e9 **32** est trait\u00e9 par du 9-BBN pour conduire au compos\u00e9 **33**. Ce dernier est engag\u00e9 dans une r\u00e9action de couplage de Suzuki-Miyaura en pr\u00e9sence de l'iodure vinylique **26** et d'une quantit\u00e9 catalytique de palladium en milieu basique (K_3PO_4 , Sch\u00e9ma 7).



Sch\u00e9ma 7

24- Proposer une structure pour le compos\u00e9 **33**.

La r\u00e9action de couplage de Suzuki-Miyaura, dont l'un des auteurs a obtenu le prix Nobel de chimie en 2010, est une r\u00e9action tr\u00e8s utilis\u00e9e dans l'industrie pharmaceutique. Le m\u00e9canisme simplifi\u00e9 de la r\u00e9action fait intervenir trois \u00e9tapes \u00e9l\u00e9mentaires (Sch\u00e9ma 8).

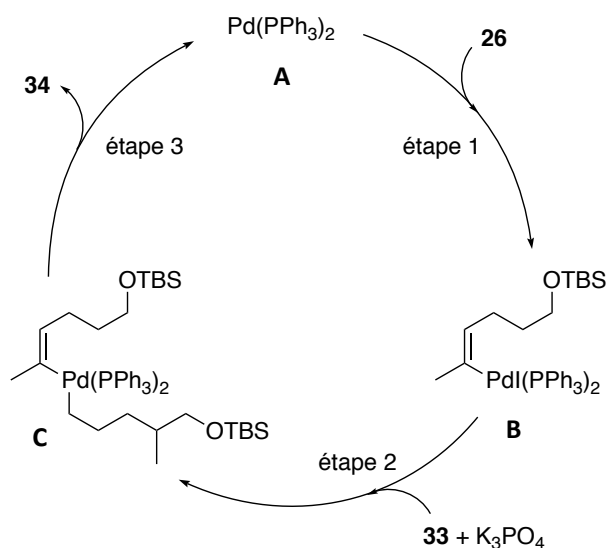


Schéma 8

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).

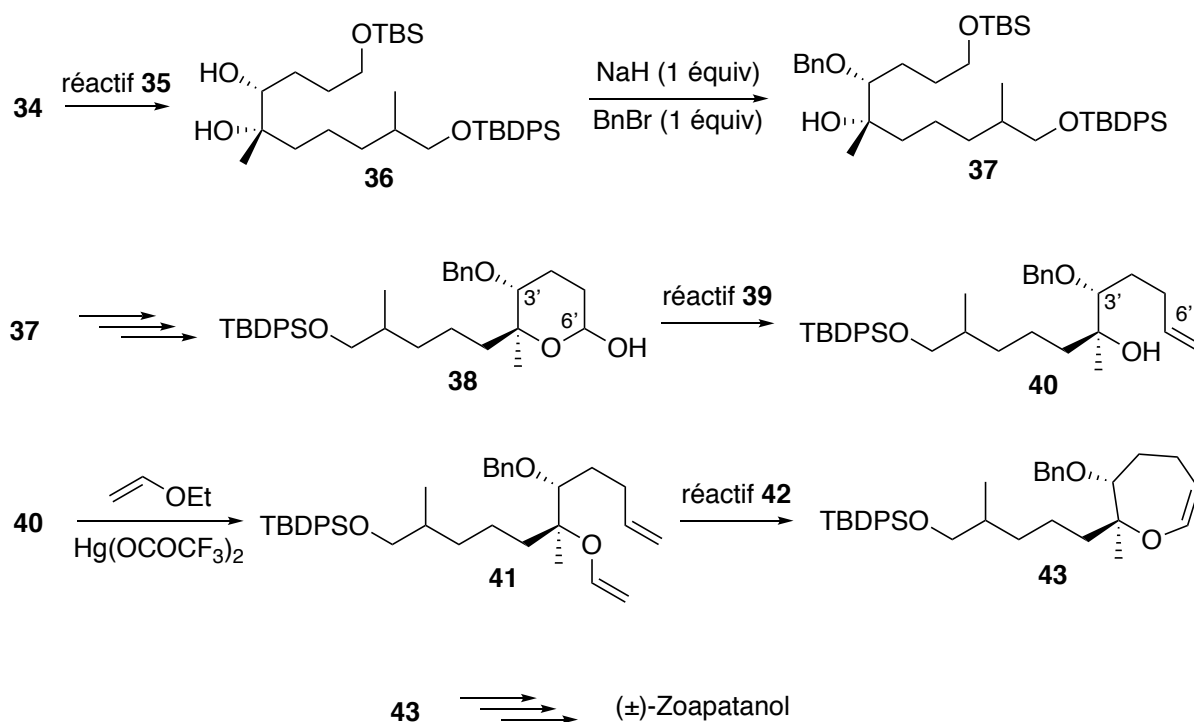


Schéma 9

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'hydruure 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 C₆ 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 ₃ CO ₂ H/CF ₃ CO ₂ ⁻	– 0,8
CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ ⁻	4,8
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	10,3
Et ₃ NH ⁺ /Et ₃ N	10,8
ROH/RO ⁻	16 (alcool primaire) 16,5 (alcool secondaire) 17 (alcool tertiaire)
(iPr) ₂ NH/(iPr) ₂ N ⁻	36
R-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.).

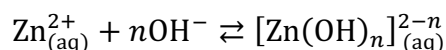
Le problème porte sur la chimie du zinc en milieu aqueux avec comme applications le dépôt de couches minces de ZnO par une méthode électrochimique (partie I en page 10 et partie II en page 15) et la réalisation de jonctions oxyde de zinc / silicium (partie III en page 15).

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 : $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})]_{(\text{aq})}^{+}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]_{(\text{aq})}^{-}$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^{2-}$.

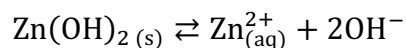
On notera β_n les constantes des équilibres :



où $n = 1, 2, 3, 4$.

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

On notera K_S la constante de l'équilibre :



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

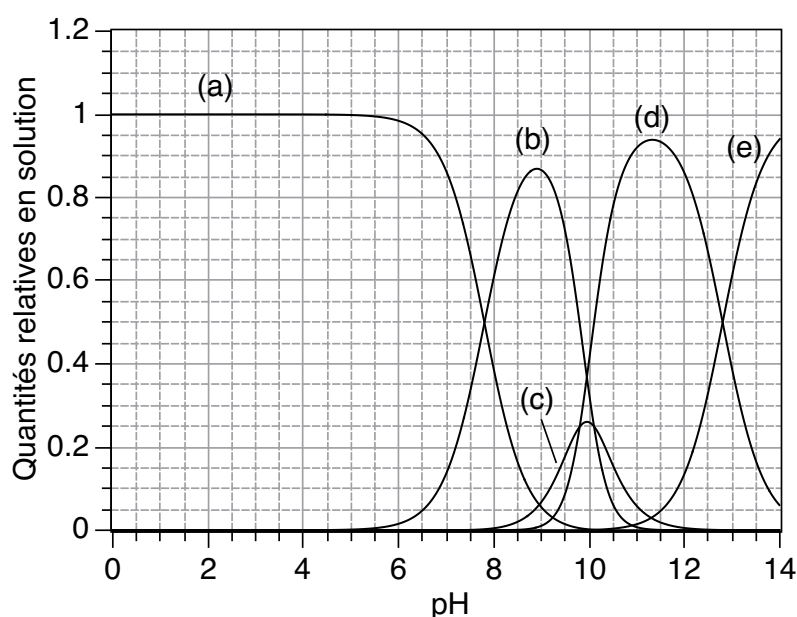


Figure 1 : Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse.

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

34- On note $[Zn]_T$ la concentration totale en zinc en solution à la limite de solubilité de $Zn(OH)_2$. Déterminer l'expression littérale de $[Zn]_T$ 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 $[Zn]_T$ est la concentration totale en zinc en solution aqueuse et $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en fonction du pH.

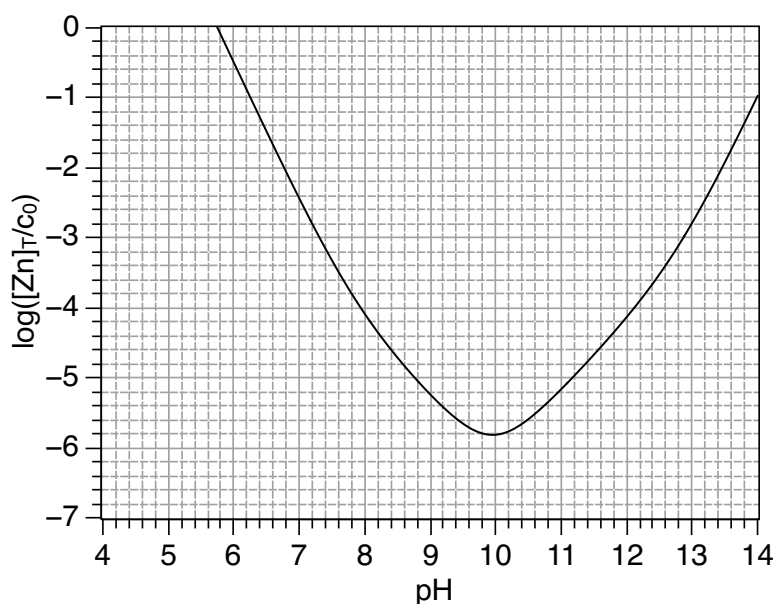


Figure 2 : Logarithme de $[Zn]_T/c_0$.

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 $\log([Zn]_T/c_0) = f(pH)$ dans un domaine de pH proche du minimum et retrouver la valeur du pH au minimum de $[Zn]_T$.

I.2. Diagramme potentiel-pH du zinc

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

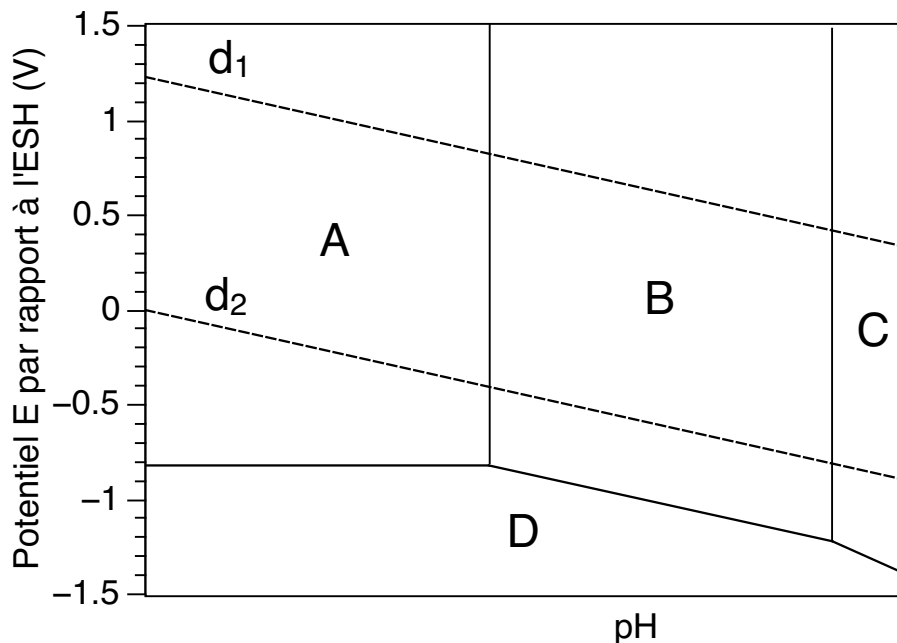


Figure 3 : Diagramme potentiel-pH du zinc en milieu aqueux à 25 °C (les potentiels sont relatifs à l'électrode standard à hydrogène, ESH).

I.3. Electrodeposition 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 électrodeposition (Document 3).

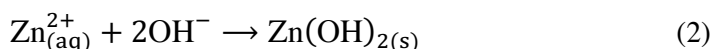
Document 3 : Procédé d'électrodeposition de ZnO

L'électrodeposition 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 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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



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



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

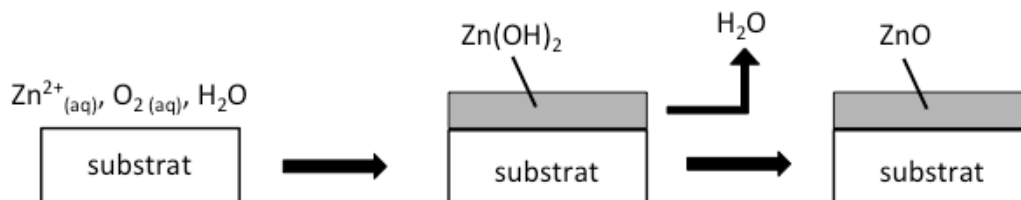
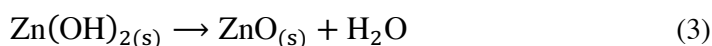


Schéma simplifié du procédé d'électrodeposition de ZnO

41- Dans quelle partie du diagramme potentiel-pH (figure 3) doit-on se placer pour former $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$

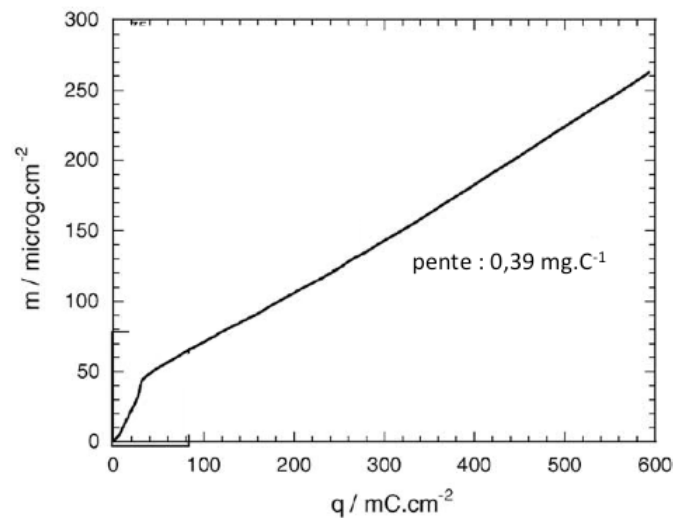
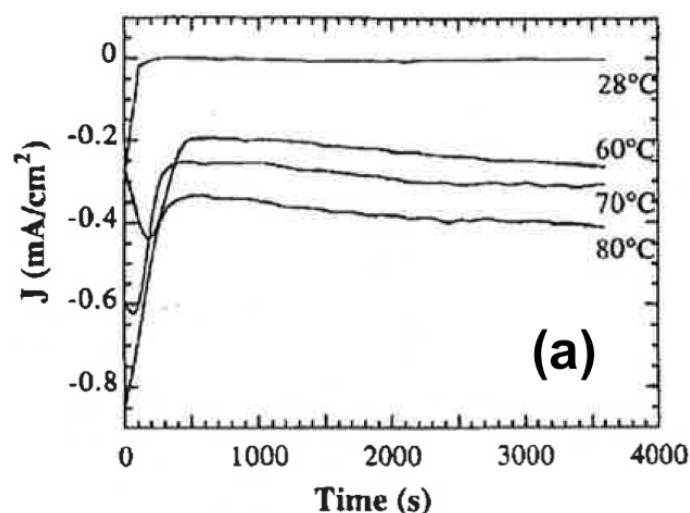


Figure 4 : Masse de ZnO déposée par unité de surface sur le substrat en fonction de la charge électrique par unité de surface échangée.⁴

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

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).

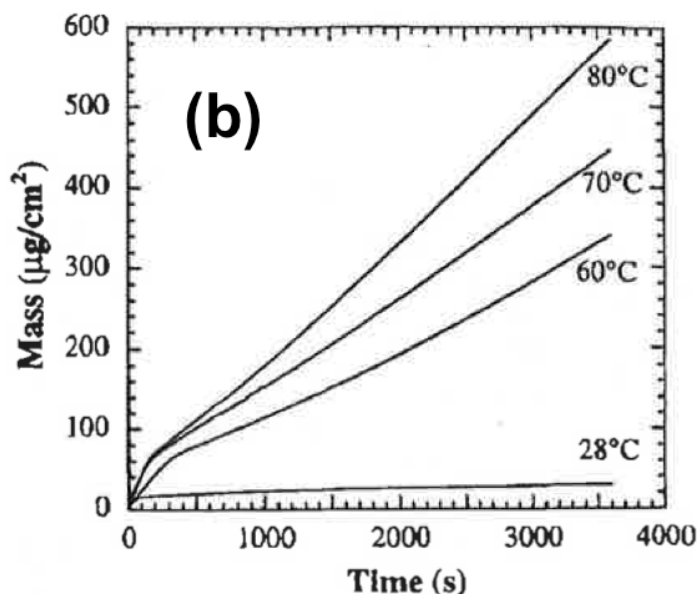


Figure 5 : (a) Densité de courant et (b) masse par unité de surface de ZnO déposé en fonction du temps lors de l'électrodépôt de ZnO à différentes températures. La concentration en O_2 est fixée.⁵

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.

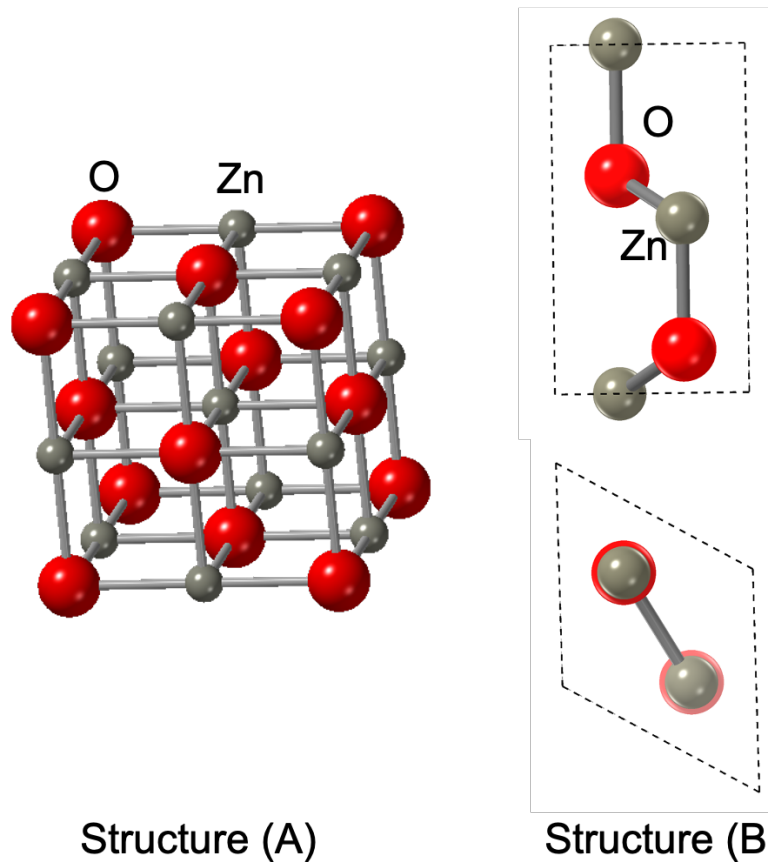
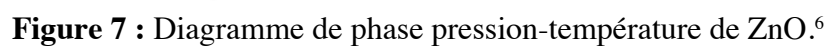


Figure 6 : Mailles des structures (A) et (B) de ZnO. La maille de la structure (B) est présentée sous deux angles différents.

- 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).



16

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.

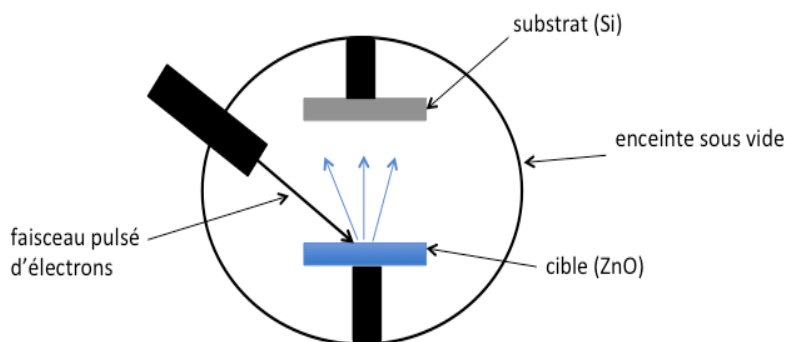


Schéma simplifié d'une enceinte de dépôt de couche mince par PED

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.

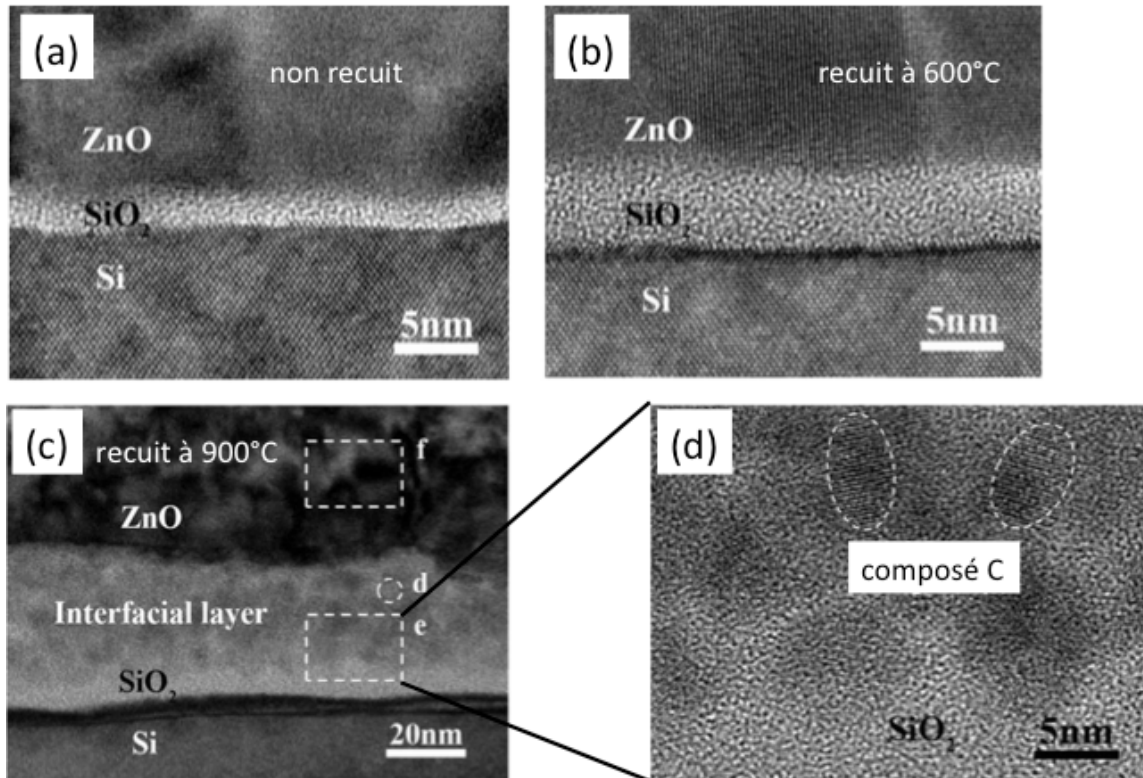


Figure 8 : Images en microscopie électronique à transmission (MET) d'une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium. (a) Sans recuit après le dépôt, (b) après un recuit à 600 °C après le dépôt, (c) après un recuit à 900°C, (d) vue agrandie d'une partie de la couche « *Interfacial layer* ».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 SiO₂ 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).

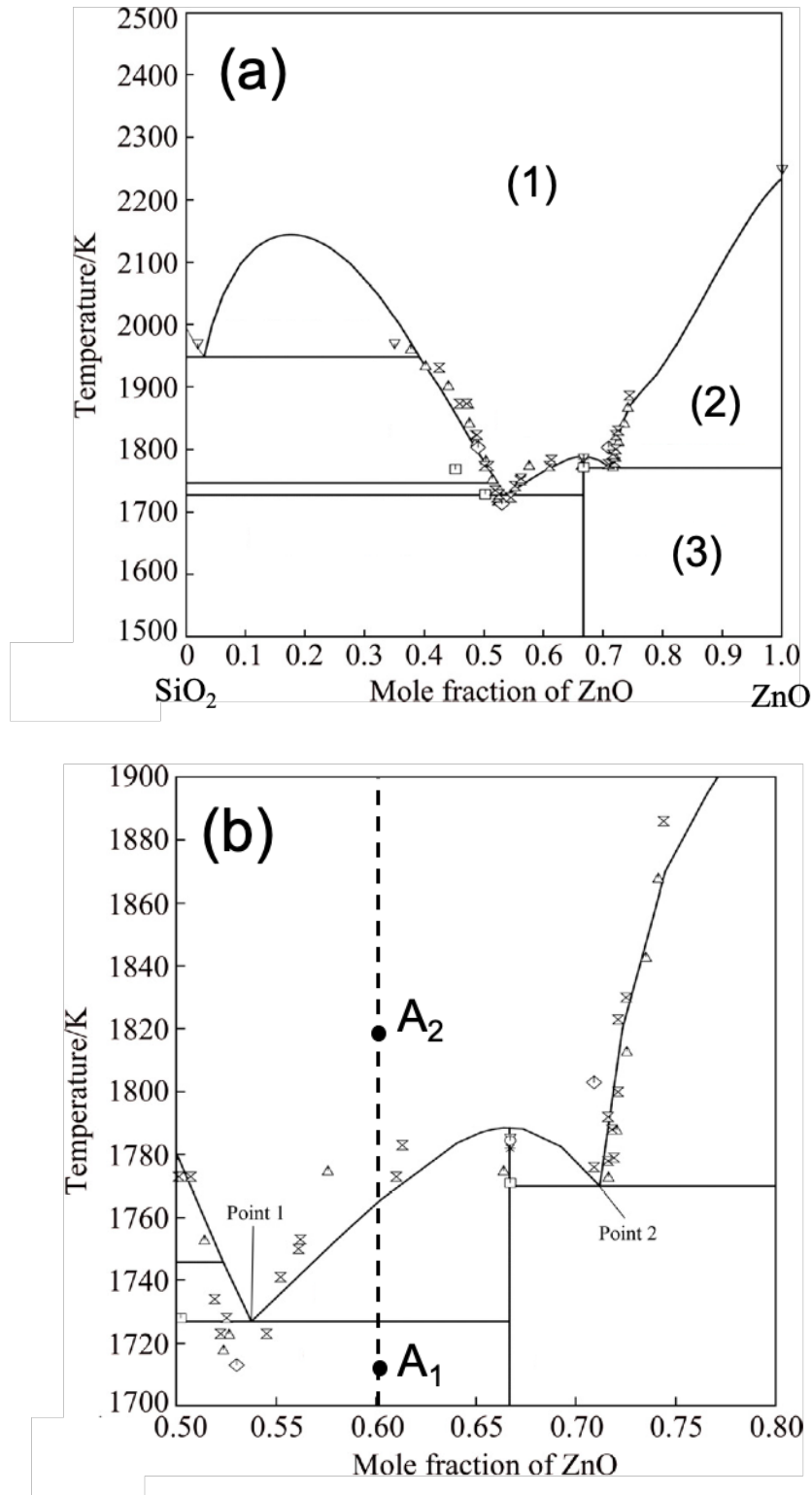


Figure 9 : Diagramme de phase du système ZnO-SiO₂ à pression ordinaire.⁸ (a) Diagramme complet, (b) agrandissement de la partie centrale du diagramme.

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 SiO₂, 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-SiO₂ (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-SiO₂, 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 A₁.
- 65-** Représenter, en l'expliquant, la courbe d'analyse thermique lorsqu'on chauffe le mélange à partir du point A₁ jusqu'au point A₂ (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

Potentels 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

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

Masse molaire de O : 16,00 g.mol⁻¹

Masse molaire de Zn : 65,41 g.mol⁻¹

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

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 ($T(K) = T(^{\circ}C) + 273$)

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

1	1.0079	H	Hydrogène	2	4.0025	He	Hélium
2	6.941	Li	Lithium	3	9.0122	Be	Béryllium
3	22.990	Na	Sodium	4	24.305	Mg	Magnésium
4	39.098	K	Potassium	5	39.098	Ca	Calcium
5	85.468	Rb	Rubidium	6	87.62	Sr	Strontium
6	132.91	Cs	Césium	7	137.33	Ba	Baryum
7	223	Fr	Francium	8	226	Ra	Radium
8	227	Ac	Actinium	9	227	Th	Thorium
9	232.04	Pa	Protactinium	10	231.04	U	Uranium
10	238.03	Np	Neptunium	11	237	Pu	Plutonium
11	244	Am	Ameéricium	12	243	Cm	Curium
12	251	Bk	Berkélium	13	251	Cf	Californium
13	257	Es	Einsteinium	14	257	Fm	Fermium
14	262	No	Nobelium	15	262	Lr	Lawrencium
15	267	La	Lanthane	16	267	Ce	Cérium
16	271	Pr	Praseodyme	17	271	Nd	Néodyme
17	277	Pm	Prométhium	18	277	Sm	Samarium
18	283	Eu	Europium	19	283	Gd	Gadolinium
19	289	Tb	Terbium	20	289	Dy	Dysprosium
20	293	Ho	Holmium	21	293	Er	Erbium
21	297	Tm	Thulium	22	297	Yb	Ytterbium
22	301	Lu	Lutécium	23	301	Hf	Hafnium
23	304	Ta	Tantale	24	304	Ta	Tantale
24	309	W	Tungstène	25	309	W	Tungstène
25	312	Re	Réhenium	26	312	Os	Osmium
26	315	Ir	Iridium	27	315	Pt	Platine
27	318	Au	Or	28	318	Hg	Mercure
28	320	Cu	Cuivre	29	320	Zn	Zinc
29	324	Ni	Nickel	30	324	Ga	Gallium
30	327	Co	Cobalt	31	327	Ge	Germanium
31	331	Fe	Fer	32	331	As	Arsenic
32	334	Mn	Manganèse	33	334	Se	Sélénium
33	336	Tc	Téchnétium	34	336	Br	Brome
34	338	Ru	Ruthénium	35	338	Kr	Krypton
35	340	Rh	Rhodium	36	340	Sb	Stib
36	343	Pd	Palladium	37	343	Te	Tellure
37	345	Ag	Argent	38	345	I	Iode
38	348	Cd	Cadmium	39	348	Xe	Xénon
39	351	In	Indium	40	351	Cs	Césium
40	353	Sn	Étain	41	353	Ba	Baryum
41	355	Pb	Plomb	42	355	Ra	Radium
42	357	Bi	Bismuth	43	357	Ac	Actinides
43	360	Po	Polonium	44	360	Th	Thorium
44	364	At	Astato	45	364	Pa	Protactinium
45	369	Rn	Radon	46	369	U	Uranium
46	372	Fr	Francium	47	372	Np	Neptunium
47	374	Ac	Actinium	48	374	Pu	Plutonium
48	376	Th	Thorium	49	376	Am	Ameéricium
49	379	Pa	Protactinium	50	379	Cm	Curium
50	381	U	Uranium	51	381	Bk	Berkélium
51	383	Np	Neptunium	52	383	Cf	Californium
52	385	Pu	Plutonium	53	385	Es	Einsteinium
53	387	Am	Ameéricium	54	387	Fm	Fermium
54	389	Cm	Curium	55	389	Lr	Lawrencium
55	391	Bk	Berkélium	56	391	La	Lanthane
56	393	Cf	Californium	57	393	Ce	Cérium
57	395	Es	Einsteinium	58	395	Pr	Praseodyme
58	397	Fm	Fermium	59	397	Nd	Néodyme
59	399	Lr	Lawrencium	60	399	Pm	Prométhium
60	401	Th	Thorium	61	401	Eu	Europium
61	403	Pa	Protactinium	62	403	Gd	Gadolinium
62	405	U	Uranium	63	405	Tb	Terbium
63	407	Np	Neptunium	64	407	Dy	Dysprosium
64	409	Pu	Plutonium	65	409	Ho	Holmium
65	411	Am	Ameéricium	66	411	Er	Erbium
66	413	Cm	Curium	67	413	Tm	Thulium
67	415	Bk	Berkélium	68	415	Yb	Ytterbium
68	417	Cf	Californium	69	417	Lu	Lutécium
69	419	Es	Einsteinium	70	419	Hf	Hafnium
70	421	Fm	Fermium	71	421	Ta	Tantale
71	423	Lr	Lawrencium	72	423	W	Tungstène
72	425	Th	Thorium	73	425	Re	Réhenium
73	427	Pa	Protactinium	74	427	Os	Osmium
74	429	U	Uranium	75	429	Ir	Iridium
75	431	Np	Neptunium	76	431	Pt	Platine
76	433	Pu	Plutonium	77	433	Au	Or
77	435	Am	Ameéricium	78	435	Hg	Mercure
78	437	Cm	Curium	79	437	Cu	Cuivre
79	439	Bk	Berkélium	80	439	Zn	Zinc
80	441	Cf	Californium	81	441	Ga	Gallium
81	443	Es	Einsteinium	82	443	Ge	Germanium
82	445	Fm	Fermium	83	445	As	Arsenic
83	447	Lr	Lawrencium	84	447	Se	Sélénium
84	449	Th	Thorium	85	449	Br	Brome
85	451	Pa	Protactinium	86	451	Kr	Krypton
86	453	U	Uranium	87	453	Sb	Stib
87	455	Np	Neptunium	88	455	Te	Tellure
88	457	Pu	Plutonium	89	457	I	Iode
89	459	Am	Ameéricium	90	459	Xe	Xénon
90	461	Cm	Curium	91	461	Cs	Césium
91	463	Bk	Berkélium	92	463	Ba	Baryum
92	465	Cf	Californium	93	465	Ra	Radium
93	467	Es	Einsteinium	94	467	Ac	Actinides
94	469	Fm	Fermium	95	469	Th	Thorium
95	471	Lr	Lawrencium	96	471	Pa	Protactinium
96	473	Th	Thorium	97	473	U	Uranium
97	475	Pa	Protactinium	98	475	Np	Neptunium
98	477	U	Uranium	99	477	Pu	Plutonium
99	479	Np	Neptunium	100	479	Am	Ameéricium
100	481	Pu	Plutonium	101	481	Cm	Curium
101	483	Am	Ameéricium	102	483	Bk	Berkélium
102	485	Cm	Curium	103	485	Cf	Californium
103	487	Bk	Berkélium	104	487	Es	Einsteinium
104	489	Cf	Californium	105	489	Fm	Fermium
105	491	Es	Einsteinium	106	491	Lr	Lawrencium
106	493	Fm	Fermium	107	493	Th	Thorium
107	495	Lr	Lawrencium	108	495	Pa	Protactinium
108	497	Th	Thorium	109	497	U	Uranium
109	499	Pa	Protactinium	110	499	Np	Neptunium
110	501	U	Uranium	111	501	Pu	Plutonium
111	503	Np	Neptunium	112	503	Am	Ameéricium
112	505	Pu	Plutonium	113	505	Cm	Curium
113	507	Am	Ameéricium	114	507	Bk	Berkélium
114	509	Cm	Curium	115	509	Cf	Californium
115	511	Bk	Berkélium	116	511	Es	Einsteinium
116	513	Cf	Californium	117	513	Fm	Fermium
117	515	Es	Einsteinium	118	515	Lr	Lawrencium
118	517	Fm	Fermium	119	517	Th	Thorium
119	519	Lr	Lawrencium	120	519	Pa	Protactinium
120	521	Th	Thorium	121	521	U	Uranium
121	523	Pa	Protactinium	122	523	Np	Neptunium
122	525	U	Uranium	123	525	Pu	Plutonium
123	527	Np	Neptunium	124	527	Am	Ameéricium
124	529	Pu	Plutonium	125	529	Cm	Curium
125	531	Am	Ameéricium	126	531	Bk	Berkélium
126	533	Cm	Curium	127	533	Cf	Californium
127	535	Bk	Berkélium	128	535	Es	Einsteinium
128	537	Cf	Californium	129	537	Fm	Fermium
129	539	Es	Einsteinium	130	539	Lr	Lawrencium
130	541	Fm	Fermium	131	541	Th	Thorium
131	543	Lr	Lawrencium	132	543	Pa	Protactinium
132	545	Th	Thorium	133	545	U	Uranium
133	547	Pa	Protactinium	134	547	Np	Neptunium
134	549	U	Uranium	135	549	Pu	Plutonium
135	551	Np	Neptunium	136	551	Am	Ameéricium
136	553	Pu	Plutonium	137	553	Cm	Curium
137	555	Am	Ameéricium	138	555	Bk	Berkélium
138	557	Cm	Curium	139	557	Cf	Californium
139	559	Bk	Berkélium	140	559	Es	Einsteinium
140	561	Cf	Californium	141	561	Fm	Fermium
141	563	Es	Einsteinium	142	563	Lr	Lawrencium
142	565	Fm	Fermium	143	565	Th	Thorium
143	567	Lr	Lawrencium	144	567	Pa	Protactinium
144	569	Th	Thorium	145	569	U	Uranium
145	571	Pa	Protactinium	146	571	Np	Neptunium
146	573	U	Uranium	147	573	Pu	Plutonium
147	575	Np	Neptunium	148	575	Am	Ameéricium
148	577	Pu	Plutonium	149	577	Cm	Curium
149	579	Am	Ameéricium	150	579	Bk	Berkélium
150	581	Cm	Curium	151	581	Cf	Californium
151	583	Bk	Berkélium	152	583	Es	Einsteinium
152	585	Cf	Californium	153	585	Fm	Fermium
153	587	Es	Einsteinium	154	587	Lr	Lawrencium
154	589	Fm	Fermium	155	589	Th	Thorium
155	591	Lr	Lawrencium	156	591	Pa	Protactinium
156	593	Th	Thorium	157	593	U	Uranium
157	595	Pa	Protactinium	158	595	Np	Neptunium
158	597	U	Uranium	159	597	Pu	Plutonium
159	599	Np	Neptunium	160	599	Am	Ameéricium
160	601	Pu	Plutonium	161	601	Cm	Curium
161	603	Am	Ameéricium	162	603	Bk	Berkélium
162	605	Cm	Curium	163	605	Cf	Californium
163	607	Bk	Berkélium	164	607	Es	Einsteinium
164	609	Cf	Californium	165	609	Fm	Fermium
165	611	Es	Einsteinium	166	611	Lr	Lawrencium
166	613	Fm	Fermium	167	613	Th	Thorium
167	615	Lr	Lawrencium	168	615	Pa	Protactinium
168	617	Th	Thorium	169	617	U	Uranium
169	619	Pa	Protactinium	170	619	Np	Neptunium
170	621	U	Uranium	171	621	Pu	Plutonium
171	623	Np	Neptunium	172	623	Am	Ameéricium
172	625	Pu	Plutonium	173	625	Cm	Curium
173	627	Am	Ameéricium	174	627	Bk	Berkélium
174	629	Cm	Curium	175	629	Cf	Californium
175	631	Bk	Berkélium	176	631	Es	Einsteinium
176	633	Cf	Californium	177	633	Fm	Fermium
177	635	Es	Einsteinium	178	635	Lr	Lawrencium
178	637	Fm	Fermium	179	637	Th	Thorium
179	639	Lr	Lawrencium	180	639	Pa	Protactinium
180	641	Th	Thorium	181	641	U	Uranium
181	643	Pa	Protactinium	182	643	Np	Neptunium
182	645	U	Uranium	183	645	Pu	Plutonium
183	647	Np	Neptunium	184	647	Am	Ameéricium
184	649	Pu	Plutonium	185	649	Cm	Curium
185	651	Am	Ameéricium	186	651	Bk	Berkélium
186	653	Cm	Curium	187	653	Cf	Californium
187	655	Bk	Berkélium	188	655	Es	Einsteinium
188	657	Cf	Californium	189	657	Fm	Fermium
189	659	Es	Einsteinium	190	659	Lr	Lawrencium
190	661	Fm	Fermium	191	661	Th	Thorium
191	663	Lr	Lawrencium	192	663	Pa	Protactinium
192	665	Th	Thorium	193	665	U	Uranium
193	667						