

## Mines Chimie MP 2006 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Nicolas Agenet (ENS Ulm) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

---

Cette épreuve est construite sur le même principe que d'habitude au concours des Mines. En effet, chaque année cette épreuve de chimie en filière MP étudie un élément chimique du point de vue de la chimie générale. Cette année, l'élément étudié est le carbone.

Le problème est divisé en quatre parties indépendantes et de longueurs inégales.

- La première partie, très courte, aborde l'aspect électronique de l'élément carbone. La configuration électronique est écrite et le carbone est placé dans la classification périodique. La notion d'élément chimique, connue depuis le lycée, est également abordée.
- La deuxième partie est une étude cristallographique du carbone diamant. Le graphite est évoqué dans la dernière question. Les notions fondamentales de la cristallographie (maille, sites interstitiels, multiplicité, coordinence, etc.) doivent être bien maîtrisées. Toutes les questions sont très classiques et les réponses doivent être immédiates. Seule la dernière question est un peu plus difficile et comporte des pièges.
- Dans la troisième partie, on étudie les oxydes de carbone d'un point de vue purement thermodynamique. On s'intéresse au diagramme d'Ellingham du carbone. Les droites d'Ellingham sont données dans l'énoncé, mais il faut les attribuer pour aboutir à l'écriture du diagramme simplifié. On utilise ensuite ce diagramme pour étudier l'obtention de fer par réduction de ses oxydes par le carbone.
- Enfin, la quatrième et dernière partie étudie l'obtention de carbure de silicium SiC par carboréduction avec le carbone. On réalise des calculs élémentaires de thermodynamique chimique sur les grandeurs standard de réaction. La dernière question est un prolongement non classique sur la structure cristallographique de ce carbure.

Comme tous les ans, cette épreuve comporte de la thermodynamique, de la cristallographie et une étude d'oxydoréduction par voie sèche avec des diagrammes d'Ellingham. Les thèmes de l'épreuve étant fidèlement reproduits d'une année sur l'autre, ce problème constitue un excellent entraînement.

## INDICATIONS

### Première partie

- 1 Combien le carbone possède-t-il d'électrons de valence ?
- 2 Les isotopes d'un élément diffèrent seulement par leur nombre de neutrons.

### Deuxième partie

- 8 Où y a-t-il contact entre les atomes de carbone dans la maille du diamant ?
- 9 La compacité est le taux d'occupation réel de l'espace. Faire le raisonnement pour une maille du diamant.
- 10 Raisonner pour une maille du diamant.
- 11 Chercher les sites interstitiels d'un réseau cubique faces centrées. Lesquels sont inoccupés pour le diamant ?
- 12 Commencer par écrire la maille d'une structure hexagonale compacte dont dérive le graphite. Exprimer la masse volumique dans le cas du graphite puis en déduire la densité. Faire attention aux unités lors de ce passage.

### Troisième partie

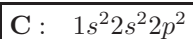
- 14 L'élément le plus électronégatif attire normalement les électrons vers lui. Est-ce le cas dans la formule de Lewis de CO ?
- 15 Les ions hydrogénocarbonate ont pour formule brute  $\text{HCO}_3^-$  ; ils sont la base conjuguée du dioxyde de carbone.
- 16 Utiliser la relation de Guldberg et Waage à l'équilibre de la réaction précédente. Faire une hypothèse sur l'avancement pour simplifier le calcul.
- 19 Raisonner sur les pentes des trois droites d'Ellingham et les relier aux signes des entropies standard de réaction.
- 20 Une espèce n'est pas stable lorsqu'elle présente des domaines disjoints.
- 22 Le degré d'oxydation de l'oxygène est  $-II$ .
- 24 Existe-t-il une gamme de température pour laquelle FeO et C ont des domaines disjoints ?

### Quatrième partie

- 25 Utiliser la loi de Hess pour trouver  $\Delta_r H^\circ$ , puis la loi de Van't Hoff pour connaître l'effet d'une variation de température sur la constante d'équilibre.
- 27 Utiliser la maille hexagonale de la question 12 pour trouver à quel type d'empilement compact elle correspond.

## I. L'ÉLÉMENT CARBONE

**1** La configuration électronique du carbone ( $Z = 6$ ) est donnée par la règle de Klechkowski.



Le carbone possède quatre électrons de valence, dans les orbitales atomiques  $2s$  et  $2p$ . Ces quatre électrons peuvent être impliqués dans une liaison chimique avec un autre atome, jusqu'à satisfaire la règle de l'octet. Le carbone est donc **tétravalent**.

**2** Des isotopes d'un même élément diffèrent par le nombre de neutrons de leur noyau. Le nombre de protons est le même puisqu'ils appartiennent au même élément chimique. Pour le carbone, il y a toujours **six protons dans le noyau** mais le nombre de neutrons peut varier. L'isotope présent naturellement en plus grande quantité est le **carbone 12**, son noyau contient **six protons et six neutrons**; on peut citer également le **carbone 14** qui, lui, contient **huit neutrons**.

Le carbone 14 est radioactif; il a une période de 5 730 ans et peut être utilisé pour la datation d'objets archéologiques jusqu'à 50 000 ans.

Le carbone 13 est le deuxième isotope stable du carbone; c'est le seul isotope du carbone qui présente un signal dans le processus de résonance magnétique nucléaire (RMN).

**3** D'après la configuration électronique du carbone obtenue à la question 1, on peut dire que le carbone se situe sur la **deuxième ligne** (aussi appelée deuxième période) car le nombre quantique principal le plus élevé est  $n = 2$  et sur la **quatrième colonne** vu qu'il possède quatre électrons de valence.

**4** Les deux éléments situés sous le carbone dans la classification périodique sont le **silicium Si** et le **germanium Ge**.

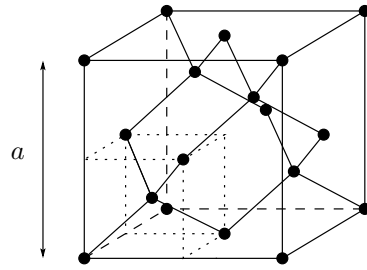
## II. STRUCTURE DU CARBONE SOLIDE

**5** On peut obtenir le carbone solide sous forme d'une macromolécule  $C_{60}$  aussi appelée **footballène**. Ce nom provient du fait que cette molécule est de forme sphérique, les atomes de carbone forment un pavage de la sphère par enchaînement d'hexagones et de pentagones à la manière des coutures d'un ballon de football.

Le nom officiel du footballène est le Buckminsterfullerène en l'honneur de l'architecte Buckminster Fuller, inventeur du dôme géodésique.

Le footballène fait partie d'une famille de molécules appelées fullerènes. Les fullerènes sont des macromolécules de carbone qui peuvent être des sphères, des ellipsoïdes, des tubes ou des anneaux. Ils sont similaires au graphite mais contiennent des unités pentagonales, hexagonales et parfois heptagonales. Le footballène est la plus petite molécule sphérique de cette famille, c'est aussi le fullerène le plus courant.

**6** La maille cristalline du carbone diamant est de type cubique; les atomes de carbone occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées ainsi qu'un site tétraédrique sur deux dans les trois directions du réseau. Les sites tétraédriques sont situés aux centres des cubes de côté  $a/2$  inscrits dans la maille. Un de ces cubes est représenté en pointillés dans le schéma.



**7** Soit  $Z$  le nombre d'atomes contenus dans cette maille, aussi appelé la multiplicité de la maille. Chaque sommet appartient à huit mailles et est donc compté pour  $1/8$ , les centres des faces appartiennent à deux mailles et comptent pour  $1/2$ , les sites tétraédriques sont à l'intérieur de la maille et comptent donc pour 1. On a donc

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8$$

La coordinnence d'un atome dans le cristal est **le nombre de ses plus proches voisins**; tous les atomes de carbone sont dans des environnements **tétraédriques**.

La coordinnence du carbone est de 4.

**8** Il y a contact géométrique entre deux atomes de carbone sur la demi-diagonale d'un cube de côté  $a/2$  (contact entre un atome dans un site tétraédrique du réseau cubique faces centrées (cF) et le plus proche sommet de la maille). Ce contact implique

$$\frac{1}{2} \times \frac{a}{2} \sqrt{3} = 2r$$

soit

$$a = \frac{8r}{\sqrt{3}}$$

**9** La compacité d'un cristal est le rapport entre le volume effectivement occupé par les atomes et le volume total. Soit pour une maille

$$c = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

d'où

$$c = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{8^3 r^3}{3\sqrt{3}}}$$

donc

$$c = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} = 0,34$$