

## Mines Chimie PC 2022 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (enseignant-chercheur à l'université) ; il a été relu par Christelle Novoa-Serba (professeur en CPGE) et Alexandre Herault (professeur en CPGE).

---

Ce sujet s'intéresse aux propriétés physiques et chimiques du graphène, un matériau formé d'une couche unique d'atomes de carbone. L'énoncé contient bien moins de chimie organique que les années précédentes. Certaines questions sont très proches du cours, d'autres sont délicates. Quelques-unes demandent une réflexion s'appuyant sur des circonstances de la vie réelle.

- La première partie porte sur la structure cristallographique du graphite ; les questions sont classiques et assez calculatoires.
- Dans la deuxième partie, le sujet se penche sur la production du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les premières questions se limitent à l'interprétation des figures fournies par l'énoncé et ne présentent pas de difficulté particulière. Elles sont suivies d'une étude de cinétique relativement complexe.
- La partie suivante comporte deux sections indépendantes, l'une traitant d'électrochimie et l'autre de polymères. Certaines questions sont très proches du cours tandis que d'autres sont très ouvertes.
- La quatrième partie porte sur la chimie organique, avec un intérêt particulier pour la réaction de Diels-Alder utilisée pour exfolier le graphite.
- Le sujet se termine par un pot-pourri combinant chimie organique, spectroscopie et chimie générale.

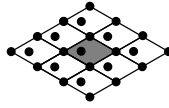
La plupart des questions auxquelles on peut répondre rapidement sont situées dans les trois dernières parties. Ceci souligne l'importance de ne pas s'enfermer dans une approche trop linéaire du sujet. Au contraire, un balayage rapide de l'ensemble des questions en début d'épreuve permet de noter quelles sections permettent de gagner rapidement un bon nombre de points.

## INDICATIONS

- 2 Le calcul de l'aire de la base de la maille nécessite d'utiliser quelques notions de trigonométrie et/ou de géométrie.
- 7 Construire un cycle thermodynamique.
- 12 En conditions d'examen, il conviendrait de sauter cette question très difficile et de n'y revenir qu'après avoir complété le reste du sujet. Un bon point de départ consiste alors à écrire les relations entre concentrations en espèces intermédiaires et réactifs résultant des deux constantes d'équilibre et des deux approximations de l'état quasi-stationnaire.
- 20 La tension délivrée par chaque cellule est  $400/192 \simeq 2$  V, et peut être combinée à la capacité massique de l'électrode pour obtenir l'énergie massique qu'elle peut théoriquement contenir.
- 31 Quel est l'effet de l'introduction du groupe hydroxyle sur l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée du diénophile ?
- 34 Bien que le cycle soumis à la réaction de rétro Diels-Alder soit un cyclooctadiène plutôt que l'usuel cyclohexène, le mécanisme est tout à fait similaire, avec une alternance de liaisons cédant et recevant des électrons.
- 37 Le mécanisme de la réaction inclut une étape de migration d'un hydrure.

## LE GRAPHÈNE

1 La maille du graphite représentée sur la figure 1 de l'énoncé et grisée dans la vue de dessus ci-dessous, contient 4 types d'atomes :



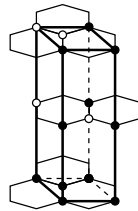
- 8 situés aux sommets de la maille et répartis chacun entre les 8 mailles qui partagent un sommet ;
- 4 situés sur les arêtes verticales de la maille et répartis entre les 4 mailles qui partagent une arête ;
- 2 situés sur les faces supérieure et inférieure de la maille et répartis entre les 2 mailles qui partagent une face ;
- 1 situé à mi-hauteur de la maille et contenu exclusivement dans celle-ci.

Au total, la maille contient donc

$$8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 \times 1 = 4 \text{ atomes de carbone}$$

Tous les atomes de carbone sont de coordinence [3].

Une autre approche pour déterminer le contenu de la maille revient à déterminer quel est le nombre minimal d'atomes permettant de recréer l'ensemble du cristal par de simples opérations de translation de la maille. Un tel jeu d'atomes est représenté en blanc sur le schéma ci-dessous :



On compte un atome pour les sommets, un pour les milieux des arêtes, un pour les atomes situés sur les faces (plans A) et un pour les atomes situés dans la maille (plans B), soit un total de 4 atomes.

La structure des hexagones qui constituent chacun des plans du graphite (figure 2 de l'énoncé) rappelle celle du benzène. Les liaisons carbone-carbone sont aussi, comme dans le benzène, obtenues par résonance aromatique de liaisons simples et doubles (schéma 2 de l'énoncé).

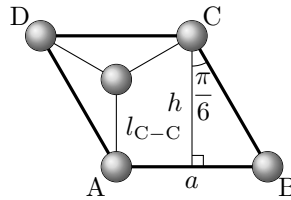
2 La densité du graphite est par définition

$$d = \frac{\rho_{\text{graphite}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m}{V\rho_{\text{eau}}}$$

avec  $\rho_i$  la masse volumique de  $i$ ,  $m$  la masse de carbone contenue dans une maille de graphite et  $V$  le volume de celle-ci. Calculons tout d'abord le volume de la maille. On a

$$V = \mathcal{A}c$$

avec  $\mathcal{A} = ah$  l'aire des faces inférieure et supérieure, de forme losange ABCD représentée ci-dessous.



La hauteur  $h$  du triangle équilatéral ABC est obtenue par

$$\cos \frac{\pi}{6} = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{h}{a}$$

soit 
$$h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Alternativement à la relation trigonométrique utilisée ci-dessus,  $h$  peut aussi être obtenue par application du théorème de Pythagore dans le même triangle rectangle :

$$h^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = a^2$$

Par ailleurs, le centre du triangle équilatéral ACD est aux deux tiers de la hauteur :

$$l_{C-C} = \frac{2}{3}h$$

et ainsi 
$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}h = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \frac{3}{2} l_{C-C} = \sqrt{3} l_{C-C}$$

d'où 
$$\mathcal{A} = ah = \frac{3\sqrt{3}}{2} l_{C-C}^2 = \quad \text{et} \quad V = \frac{3\sqrt{3}}{2} l_{C-C}^2 c$$

La masse des 4 atomes de carbone contenus dans la maille est

$$m = 4 \frac{M_C}{N_A}$$

La densité du graphite est donc

$$d = \frac{m}{V\rho_{\text{eau}}} = \frac{8 M_C}{3\sqrt{3} l_{C-C}^2 c N_A \rho_{\text{eau}}}$$

En utilisant les données fournies en fin d'énoncé, qui incluent la distance entre deux feuilles de graphite  $c/2 = 0,34$  nm, on obtient finalement

$$\begin{aligned} d &\simeq \frac{8 \times 12 \cdot 10^{-3}}{3 \times 7/4 \times (14 \cdot 10^{-11})^2 \times 68 \cdot 10^{-11} \times 6 \cdot 10^{23} \times 10^3} \\ &\simeq \frac{4 \times 8 \times 12}{3 \times 7 \times 4 \times 49 \times 2 \times 2 \times 17 \times 6} \times 10^4 = \frac{4 \cdot 10^4}{3 \times 7 \times 49 \times 17} \\ &\simeq = \frac{40\,000}{(20+1)(50-1) \times 17} = \frac{40\,000}{1\,029 \times 17} \simeq \frac{40\,000}{1030 \times 17} = \frac{40\,000}{17\,510} \end{aligned}$$

$$d \simeq 2,3$$

Les 4 atomes de carbone de la maille, de rayon  $r_{C-C} = l_{C-C}/2$  occupent au total un volume

$$V_C = 4 \times \frac{4}{3} \pi r_{C-C}^3 = \frac{2\pi}{3} l_{C-C}^3$$