

Annales corrigées et commentées

Concours
2022 / 2023 / 2024

PC

Chimie

Mines-Ponts
Centrale-Supélec
CCINP
E3A



Caroline Bérenger
Jennifer Dupont
Bérandère Godde
Corentin Reynaud

A2022 – 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 2022

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 19 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.



Le Graphène

Le graphène a été découvert en 2004 par deux physiciens russes, A. Geim et K. Novoselov,¹ ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Ce nouveau matériau, issu du carbone graphite, présente des propriétés extraordinaires. Sa mobilité électronique 120 fois supérieure à celle du silicium, sa très grande conductivité thermique, sa résistance mécanique et sa transparence font de lui un matériau aux applications prometteuses.

Ce sujet, qui propose d'explorer quelques propriétés et applications du graphène, est constitué de cinq parties indépendantes, les trois premières de chimie générale (Structures cristallographiques du carbone, Production du graphène par CVD et Quelques exemples d'applications du graphène) et les deux suivantes de chimie organique (Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels-Alder et Post-fonctionnalisation des adduits de graphène). Les données nécessaires à la résolution des différentes parties de ce problème sont fournies en annexes à la fin de l'énoncé (pages 17, 18 et 19).

1. Structures cristallographiques du carbone

Le carbone graphite

Le graphène est préexistant dans le graphite. En effet, la structure du graphite est un empilement de plans décalés de graphène tenus entre eux par des forces de Van der Waals (Figure 1). Dans cet empilement, la moitié des atomes des hexagones du plan B sont positionnés au-dessous des centres des hexagones du plan A.

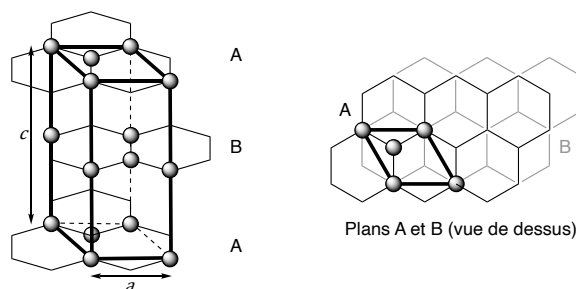


Figure 1. Structure du graphite.

- Q1-** Donner le nombre d'atomes de carbone par maille (représentée en gras sur la Figure 1) ainsi que leur coordinence (les atomes n'appartenant pas à la maille n'ont pas été représentés).
- Q2-** Calculer la densité d du graphite et déterminer l'expression de la compacité \mathcal{C} en fonction de $k \cdot c$, la longueur de la liaison C-C dans le graphite, et du paramètre de maille c .
- Q3-** Justifier le caractère conducteur du graphite.

¹ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.

Le carbone graphène

On considère dès lors l'arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau dit en « nid d'abeilles ». La structure cristallographique du graphène peut être décrite par la cellule unitaire en gras (Figure 2).

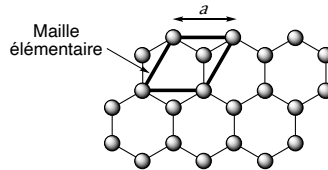


Figure 2. Structure du graphène.

- Q4-** A quelle famille de cristaux appartient le graphène ?
- Q5-** Déterminer le nombre d'atomes de carbone dans la maille, la coordination du carbone dans cet environnement et les coordonnées des atomes définissant la maille.
- Q6-** Calculer la densité surfacique des atomes de carbone dans une monocouche de graphène.

2. Production du graphène par CVD

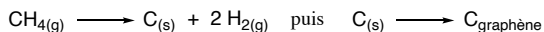
Historiquement, c'est par exfoliation mécanique que Novoselov et Geim ont isolé le graphène pour la première fois en 2004 : à l'aide d'un papier collant type « scotch », ils ont réussi à séparer les feuillets du graphite et obtenu des couches de graphène sur l'adhésif. Mais cette méthode n'est pas efficace pour une production industrielle. Les chimistes se sont tournés vers une autre voie, le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD² (Document 1). La méthode, qui s'avère aujourd'hui la plus efficace, est le dépôt chimique sur le cuivre, ce catalyseur ne formant pas de solution solide avec le carbone en dessous de 1000 °C. Nous allons par la suite nous intéresser à l'influence de différents paramètres sur la production de graphène par CVD.

² CVD : Chemical Vapor Deposition

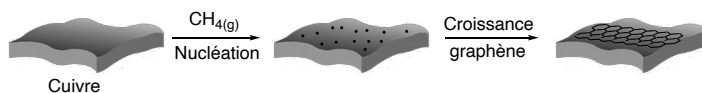
Document 1. Production du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et caractérisation.

Production

Le principe de base consiste à introduire dans un four un précurseur de carbone sous forme gazeuse, comme le méthane, et un gaz comme le dihydrogène qui est utilisé pour préparer la surface de dépôt et pour diluer le gaz précurseur, ceci permettant de réguler la vitesse de croissance du graphène. Le dépôt chimique peut être schématisé par :



Le méthane est porté à très haute température en présence d'un substrat métallique, du cuivre la plupart du temps. Sous l'effet de la chaleur, le carbone va se dissocier et former une couche monoatomique à la surface du cuivre (nucléation). En refroidissant rapidement, on finit par obtenir la structure hexagonale du graphène.

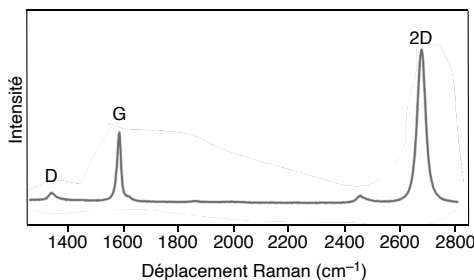


L'enjeu principal de la synthèse du graphène est de former du graphène monocouche avec le moins de défauts structurels possibles.

Caractérisation

La caractérisation du graphène, après croissance, se fait par la spectroscopie Raman. Cette méthode, complémentaire de la spectroscopie infrarouge, est basée sur la diffusion élastique des radiations. Le graphène peut présenter trois bandes :

- une bande D autour de 1350 cm^{-1} qui caractérise la présence de défauts cristallographiques et d'impuretés dans le matériau,
- une bande G autour de 1600 cm^{-1} et une bande 2D autour de 2700 cm^{-1} caractéristiques du graphène.



Le ratio I_G/I_{2D} des intensités des pics G et 2D donne une estimation du nombre de couches dans la zone d'étude. Ainsi pour $I_G/I_{2D} < 1$ on a pratiquement une monocouche de graphène tandis que pour $I_G/I_{2D} > 1$ on a des structures multicouches. Le ratio I_D/I_G des intensités des pics G et D permet d'estimer la densité de défauts présents dans la couche de graphène.

Influence de la température sur la production de graphène

Les spectres Raman de croissances CVD entre 600 et 1000 °C ainsi que les ratios des intensités I_D/I_G et I_G/I_{2D} ont été enregistrés (Figure 3).³

³ M. Regmi, M. F. Chisholm, G. Eres, *Carbon* **2012**, 50, 134–141.

Q7- A partir de quelle température faut-il travailler pour obtenir du graphène ? Justifier, à l'aide des données thermodynamiques, pourquoi il convient de travailler à cette température (voir Annexe 3 page 17).

Q8- A quelle température est-il préférable de se placer pour obtenir un graphène de bonne qualité ? Proposer une explication.

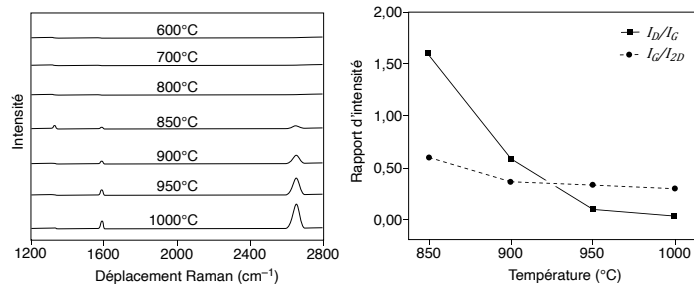


Figure 3. Spectres Raman de croissance CVD en fonction de la température (gauche) et variation du rapport des intensités I_D/I_G et I_G/I_{2D} en fonction de la température (droite).³

Influence de la concentration en méthane

L'influence de la concentration en méthane sur la qualité du graphène obtenu a été étudiée par spectroscopie Raman (Figure 4).⁴

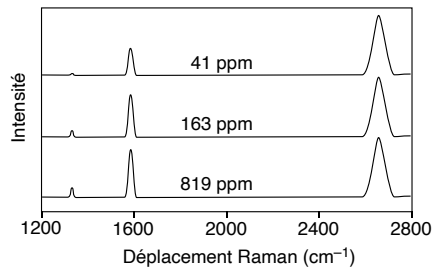


Figure 4. Évolution des spectres Raman du graphène en fonction de la concentration en méthane (en ppm).⁴

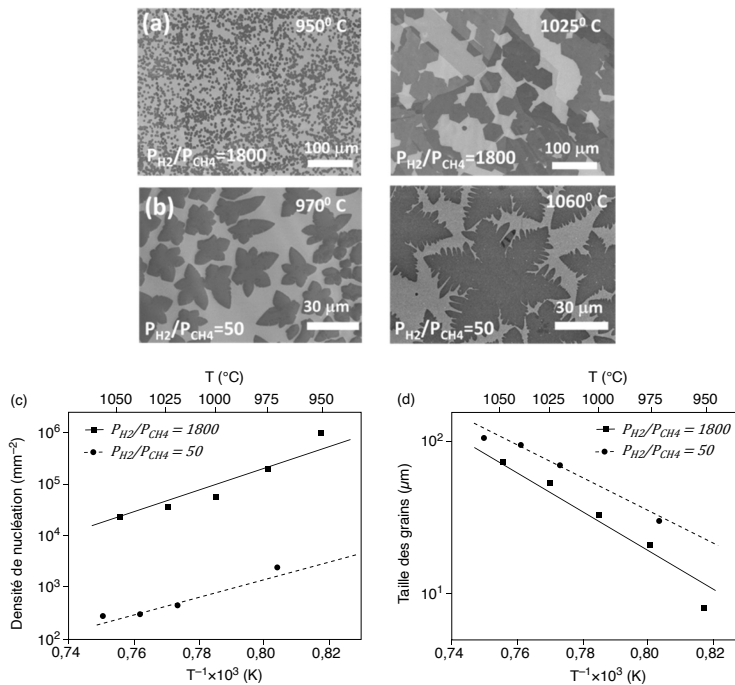
Q9- La synthèse du graphène est-elle favorisée à haute ou faible concentration en méthane ? Proposer une explication à l'évolution de la qualité du graphène en fonction de la concentration en méthane.

⁴ Z. Luo, Y. Lu, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith, A. T. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1441–1447.

Influence du ratio P_{H_2}/P_{CH_4} - Processus de nucléation⁵ et de croissance des grains

On cherche à justifier qu'au fur et mesure que les atomes de carbone s'adsorbent, il se produit préférentiellement une agrégation avec les germes déjà présents plutôt que ne se créent de nouveaux germes (ou nucléi). L'effet des variations de la pression et de la température de synthèse sur les tailles des cristaux de graphène en dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur catalyseur au cuivre a été étudié (Figure 5).⁶

Q10- A l'aide des information fournies (Figure 5), dans quelles conditions la densité de nucléation et la taille des grains de graphène sont-elles optimales (densité faible et taille des grains élevée) ?



(a) Images MEB (microscope électronique à balayage) de croissances hexagonales à différentes températures pour $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 1800$. (b) Images MEB de croissances dendritiques à différentes températures pour $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 50$. Diagrammes d'Arrhénius pour (c) la densité de nucléation et (d) la taille des grains.

Figure 5. Dépendance en température de la densité de nucléation et de la taille des grains du CVD.⁶

⁵ La nucléation (ou germination) est l'apparition de petits domaines (appelés nucléi ou germes) d'une nouvelle phase à l'intérieur d'une phase homogène devenue instable.

⁶ I. Vlasiouk, S. Smirnov, M. Regmi, S. P. Surwade, N. Srivastava, R. Feenstra, G. Eres, C. Parish, N. Lavrik, P. Datskos, S. Dai, P. Fulvio, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18919–18926.

Mécanisme de croissance du graphène

La croissance CVD du graphène sur différents métaux de transition est possible et a été étudiée dans la littérature. Parmi ces métaux de transition, on peut citer le ruthénium, le nickel, l'iridium et le cuivre. Il existe deux mécanismes de croissance possible pour le graphène CVD, l'un impliquant la migration du carbone adsorbé à la surface, l'autre faisant intervenir d'abord une dissolution du carbone adsorbé dans le matériau puis sa précipitation à la surface lors du refroidissement (Figure 6).⁷

Q11- En s'appuyant sur les diagrammes de phase (voir Annexe 5 page 17), justifier l'existence de processus différents selon que l'on utilise un support en cuivre ou en nickel (Figure 6).

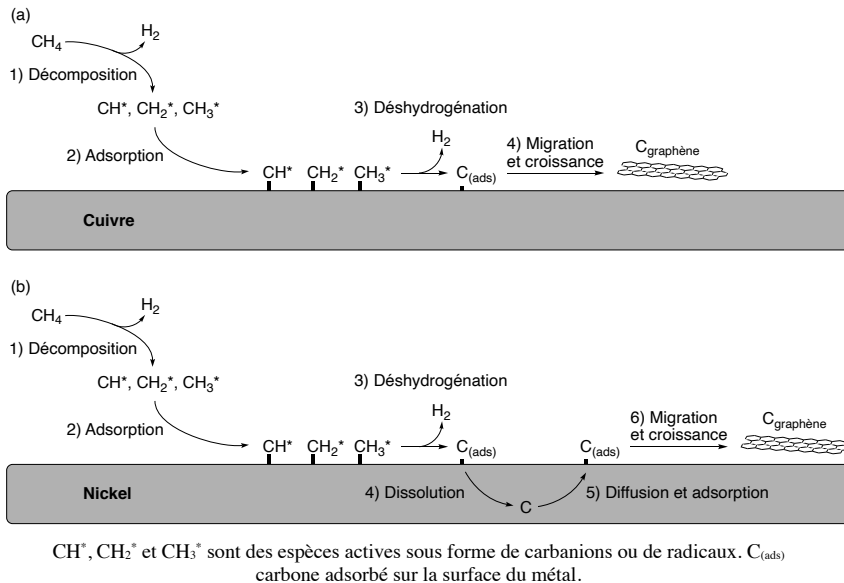
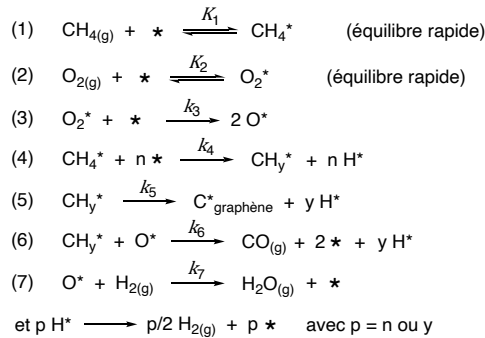


Figure 6. Schéma de croissance du graphène a) sur cuivre et b) sur nickel.⁷

On souhaite étudier la cinétique de déposition du graphène sur du cuivre. On peut décrire les étapes nécessaires à la formation du graphène grâce aux réactions suivantes (Figure 7).

⁷ M. H. Ani, M. A. Kamarudin, A. H. Ramlan, E. Ismail, M. S. Sirat, M. A. Mohamed, M. A. Azam, *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 7095–7111.



* : sites inoccupés à la surface du cuivre, X* représente l'espèce X adsorbée, CH₄ est le gaz précurseur, H₂ est l'agent réducteur et O₂ représente les impuretés oxydantes présentes dans les bouteilles de gaz ou introduites par infiltration d'air dans le four.

Figure 7. Cinétique de formation du graphène.

Par la suite, on notera τ_* la fraction de sites libres à la surface du cuivre, τ_X la fraction de sites à la surface occupée par l'espèce X, $v_X = d\tau_X/dt$ la vitesse de formation de l'espèce X à la surface du cuivre, $\tau_{gr} = \tau_{C^*_{\text{graphène}}}$ la fraction recouverte par le graphène et $d\tau_{gr}/dt$ le taux de croissance du graphène ($d\tau_{gr}/dt = v_5 = k_5 \tau_{CH_y^*}$). P_{CH_4} , P_{H_2} , et P_{O_2} représentent les pressions partielles respectives en méthane, dihydrogène et dioxygène. On considèrera que les espèces adsorbées à la surface, CH_y* et l'oxygène O*, sont dans un état quasi-stationnaire. On supposera aussi qu'aucune réaction ne se produit à partir d'îlots déjà formés et donc que la surface active du cuivre est constamment réduite par la couverture grandissante du graphène dans l'étape 5, de telle sorte que $\tau_{CH_y^*}$ sera renormalisé par $\tau_{CH_y^*} (1 - \tau_{gr})$.

Q12- Montrer que $\frac{d\tau_{gr}}{dt} = K_1 \cdot k_4 \frac{P_{CH_4}(1-\tau_{gr})}{1+k_{inhib}P_{O_2}/P_{H_2}}$ dans l'hypothèse où k_6 est très petite devant k_7 et en supposant que $\tau^* = 1$, hypothèse qui devra être justifiée. Expliciter k_{inhib} en fonction des constantes k_3 , k_5 , k_6 , k_7 et K_2 (P^o sera négligé dans les expressions littérales).

Q13- Résoudre alors l'équation différentielle et donner l'évolution de $\tau_{gr} = f(t)$.

Q14- Montrer qu'il faut plus de temps pour atteindre une couche complète lorsque le niveau d'impuretés augmente.

3. Quelques exemples d'applications du graphène

Dans les batteries lithium-ion

Les batteries utilisées couramment dans les véhicules électriques, mais également dans d'autres applications comme les téléphones portables, sont de type lithium-ion. Elles présentent l'avantage d'avoir une très grande énergie massique, comprise entre 90 et 180 Wh·kg⁻¹. De plus, ces batteries, même partiellement déchargées, délivrent toujours la même puissance, ce qui permet une utilisation dans les mêmes conditions, quel que soit le niveau de charge. Le principe général d'une batterie lithium-ion est basé sur l'échange réversible des ions lithium entre une électrode positive en oxyde métallique (MO₂) et une électrode négative en graphite qui va stocker les ions lithium pendant la charge (Figure 8).