

Exercice préliminaire : Mines-Ponts , PC , 2023

Q1. Le degré d'oxydation du vanadium dans une espèce peut se calculer en utilisant la règle $\Sigma do =$ charge algébrique de l'espèce et en affectant à l'élément oxygène un degré d'oxydation $- II$ et à l'élément hydrogène un degré d'oxydation $+ I$.

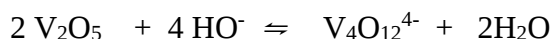
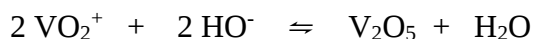
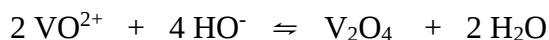
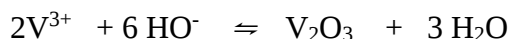
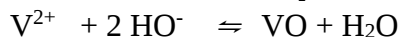
Espèce	VO_2^+	VO^{2+}	V	V^{2+}	V^{3+}	V_2O_5	VO	V_2O_3	$V_4O_{12}^{4-}$	V_2O_4
do(V)	+ V	+ IV	0	+II	+III	+ V	+II	+ III	+ V	+IV

Q2. Dans un diagramme E-pH :

- une frontière non verticale sépare deux espèces associées à deux degrés d'oxydation différents du vanadium et le do augmente lorsque le potentiel augmente .
- une frontière verticale sépare deux espèces associées à un même degré d'oxydation du vanadium et le caractère basique augmente de gauche à droite .

(le caractère basique augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène , $n(O) / n(V)$ croissant)

Ou alors , on écrit les équations bilan des réactions illustrant la transformation des espèces :



Ainsi , on devrait observer la répartition suivante des espèces :

do			
+V	VO_2^+ A	V_2O_5 B	$V_4O_{12}^{4-}$ C
+ IV	VO^{2+} D	V_2O_4 E	
+III	V^{3+} F	V_2O_3 G	
+ II	V^{2+} H	VO	
0	V		

Le diagramme proposé est conforme au tableau précédent pour les degrés d'oxydation les plus élevés (V , IV et III)

D'autre part la frontière horizontale la plus basse du diagramme a pour équation $E = - 0,35 V$, valeur qui correspond à $E^\circ (V^{3+} / V^{2+})$, on en déduit que l'espèce la plus basse associée au domaine H est V^{2+} :

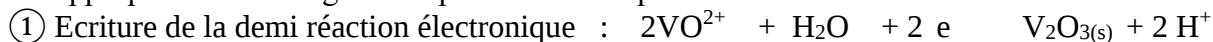
l'espèce V ne figure donc pas dans le diagramme .

De plus , pour le degré d'oxydation $+ II$, on devrait trouver deux domaines séparés par une frontière verticale , ce qui n'est pas le cas : **l'espèce VO ne figure pas dans le diagramme .**

En conclusion , la correspondance entre les espèces et les domaines est indiquée dans le tableau ci-dessus .

Q3. La frontière D/G est relative au couple $\text{VO}^{2+} / \text{V}_2\text{O}_{3(s)}$

On applique la méthode générale pour établir l'équation de la frontière :



② Expression du potentiel redox selon la relation de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{VO}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2} \right) = E^\circ + 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{VO}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

③ Equation de la frontière en introduisant les conventions à la frontière : $[\text{VO}^{2+}] = C_{\text{tracé}}$

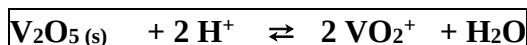
On donne $E^\circ (\text{VO}^{2+} / \text{V}_2\text{O}_{3(s)}) = 0,05 \text{ V}$

Conclusion : D / G : $E = 0,05 + 0,06 \times \log(0,01) + 0,06 \text{ pH}$

D/G : $E = -0,07 + 0,06 \text{ pH} \text{ V}$

Q4. Le précipité se trouvant dans le domaine B est V_2O_5 .

Sa dissolution en milieu acide est modélisée par la réaction d'équation bilan

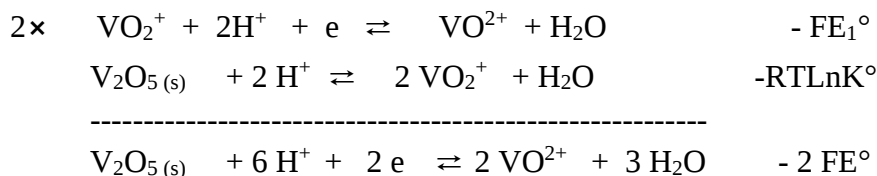


Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{[\text{VO}_2^+]^2}{[\text{H}^+]^2}$

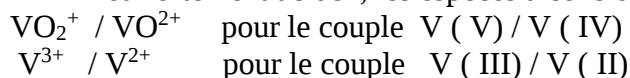
La frontière A/B correspond au début de précipitation : l'équilibre précédent est réalisé et $[\text{VO}_2^+] \approx C_{\text{tracé}}$

Et on a $\text{pH} = 1,28$.

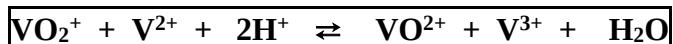
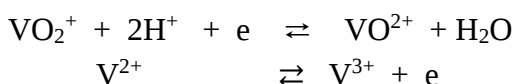
Alors $K^\circ = \frac{C_{\text{tracé}}^2}{10^{-2\text{pH}}}$ $K^\circ = 10^{2 \times 1,28 - 2 \times 2}$ $K^\circ = 10^{-1,44}$

Q5. On procède à une décomposition de la demi réaction électronique en fonction des données connues

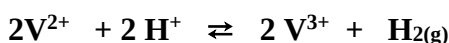
On en déduit : $-2F E^\circ = -2F E_1^\circ - RT \text{Ln} K^\circ$ soit à 298 K $E^\circ = E_1^\circ + 0,03 \log K^\circ = 0,96 \text{ V}$

Q6. En milieu fortement acide, les espèces à considérer sont

D'autre part **la réaction de fonctionnement est la réaction redox thermodynamiquement favorisée** :
 c'est celle entre l'oxydant le plus fort (E° le plus élevé) et le réducteur le plus fort (E° le plus faible) c'est-à-dire VO_2^+ et V^{2+} :



On constate sur le diagramme E-pH que le domaine de prédominance de V^{2+} (domaine H) est disjoint du domaine de l'eau : on pourrait envisager l'oxydation de V^{2+} en V^{3+} par l'eau selon 'équation bilan :



On note ΔE la différence de potentiel entre les deux demi-piles : $\Delta E = E(\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}) - E(\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+})$
 En explicitant les expressions des potentiels selon la relation de Nernst, on obtient :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{VO}_2^+][\text{V}^{2+}]}{[\text{VO}^{2+}][\text{V}^{3+}]} \right) - 0,12 \text{ pH}$$

$$\text{Avec } \Delta E^\circ = E^\circ(\text{VO}_2^+ / \text{VO}^{2+}) - E^\circ(\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+})$$

Améliorer les performances de la pile consiste à

- Augmenter la valeur de ΔE : travailler en milieu très acide, jouer sur les concentrations des espèces pour augmenter la valeur du rapport $\frac{[\text{VO}_2^+][\text{V}^{2+}]}{[\text{VO}^{2+}][\text{V}^{3+}]}$

- diminuer sa résistance interne

Q8. Conformément au cours :

$$\Delta_r G^\circ = - F \Delta E^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = - 130,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = F \left(\frac{\partial \Delta E^\circ}{\partial T} \right)$$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 96,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = -F \Delta E^\circ + F \left(\frac{\partial \Delta E^\circ}{\partial T} \right) T$$

$$\Delta_r H^\circ(298) = - 101,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Mines Ponts PC, 2022

Le graphène

1. Structures cristallographiques du carbone

Q1. Pour la maille conventionnelle à base losange, on compte

$$8 * \frac{1}{8} + 2 * \frac{1}{2} + 4 * \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ atomes}$$

La coordinence est par définition le nombre de plus proches voisins. En se référant à la vue de dessus sur la droite, on obtient :

$$\boxed{\text{Coordinence} = 3}$$

Q2. La densité se déduit de la masse volumique ρ_{gr} et en se plaçant à l'échelle d'une maille, cette dernière s'exprime selon :

$$\rho_{gr} = \frac{4M}{N_A V}$$

Où V désigne le volume de la maille. D'une façon générale, pour une maille définie par les trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (vecteurs qui définissent également les axes de translation), le volume s'exprime selon : $(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ et pour un parallélépipède droit, on a simplement

$$V = S_{\text{base}} c$$

Ici la surface de la base s'identifie à la surface d'un losange de côté a , qui peut se décomposer en 2 triangles équilatéraux de côté a :

$$S_{base} = 2 * \left(\frac{1}{2} a \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) = \frac{a^2\sqrt{3}}{2} \quad \text{et} \quad V = \frac{a^2\sqrt{3}}{2} c$$

Ainsi :

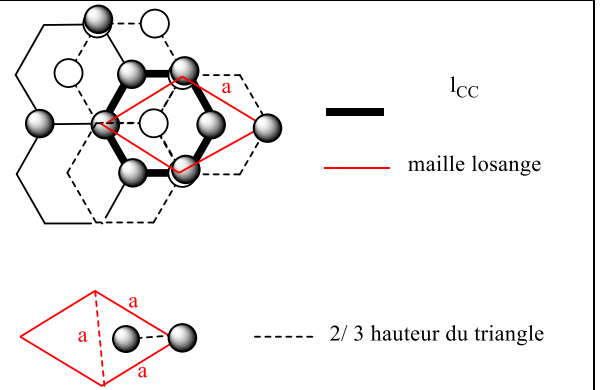
$$\rho_{gr} = \frac{8M}{N_A a^2\sqrt{3}c}$$

Reste à exprimer la grandeur a en fonction de la longueur de la liaison C-C :
feuillets et la maille à base losange représentée .

$L_{CC} = 2/3$ de la hauteur d'un triangle équilatéral de coté a

$$\frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2} = l_{CC}$$

$$a = l_{CC}\sqrt{3}$$



Le volume de la maille peut se réécrire : $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} l_{CC}^2 c$

D'où finalement :

$$\rho_{gr} = \frac{8M\sqrt{3}}{9N_A l_{CC}^2 c}$$

A.N . $c = 2d = 0,68 \text{ nm}$ $V = 3,46 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ $\rho_{gr} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et pour la densité

d = 2,3

Compacité :

Elle est définie comme le rapport du volume occupé sur le volume offert . Ainsi en se plaçant à l'échelle de la maille et en assimilant les atomes de carbone à des sphères dures et indéformables de rayon R_C , elle s'exprime selon :

$$C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R_C^3}{V}$$

Par ailleurs $l_{CC} = 2 R_C$, soit

$$C = \frac{2 \pi l_{CC}^3}{3 V} = \frac{4}{9\sqrt{3}} \frac{\pi l_{CC}}{c} = 0,17$$

Q3. Conformément à la valeur de la coordinence , dans un feuillet , un atome de carbone est lié à 3 autres atomes de C . Chacune de ces liaisons implique 1 électron de valence du carbone , or il en a 4 .

Il reste donc pour chaque atome de C un **électron libre** . L'ensemble de ces électrons libres constitue un nuage électronique à l'origine de la conduction électrique . (Il s'agit ici de conduction électronique ou déplacement d'électrons) .

Q4. Pour le graphène , cristal à 2 dimensions (mono couche) , l'entité chimique est l'atome de carbone et les atomes sont liés par liaison covalente :

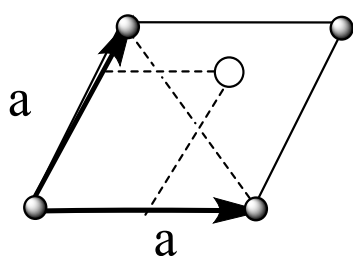
Le graphène est un cristal covalent .

Q5. La maille à considérer est la maille élémentaire représentée par un losange, on en déduit le nombre d'atomes

$$4 * \frac{1}{4} + 1 = 2 \text{ atomes}$$

La coordinnence est inchangée par rapport au graphite : 3

Coordonnées des atomes définissant la maille : cette question est uen façon de revenir aux notions fondamentales de la cristallographie : réseau (ensemble des points extrémités des vecteurs $n\vec{a} + p\vec{b}$ où $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont les vecteurs définissant la maille élémentaire .
Pour la maille conventionnelle choisie ici , il faut rajouter les coordonnées de l'atome situé à l'intérieur du losange :



Coordonnées de ● (n , p) entiers

Coordonnées de ○ (2/3+n , 2/3)

Q6. En se plaçant à l'échelle de la maille losange , on obtient

$$d_{\text{surfique}} = \frac{\text{surface occupée par les atomes}}{\text{Surface}} = \frac{2 * \pi R_C^2}{\frac{a^2 \sqrt{3}}{2}}$$

On introduit $l_{CC} = 2 R_C$ et $a = \sqrt{3}l_{CC}$: $d_{\text{surfique}} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,6$

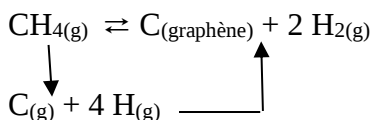
Q7. Les deux bandes caractéristiques du graphène (G et 2D)) n'apparaissent qu'à partir de **850° C** .

Explication :

On **modélise** la transformation envisagée par la réaction d'équation bilan $\text{CH}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_{2(g)}$

L'explication demandée revient à justifier l'évolution de cette réaction en fonction de la température et donc il est nécessaire de connaître le signe de $\Delta_r H^\circ$.

A partir du cycle thermodynamique :



On obtient

$$\Delta_r H^\circ = 4 D_{\text{CH}} - 2 D_{\text{HH}} - \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{graphène})$$

$$\Delta_r H^\circ = 60 \text{ kJmol}^{-1} > 0$$

La réaction endothermique est d'autant plus favorisée que la température est élevée .

Rapport : Il était attendu une justification précise de l'influence de la température en calculant l'enthalpie standard de la réaction et en s'appuyant sur la loi de Van't Hoff pour conclure. La définition des énergies de liaison n'est pas toujours rigoureuse et conduit à des problèmes de signe dans le cycle de Hess proposé. Rappelons que l'écriture d'un cycle thermodynamique, avec l'état physique des espèces bien précisé, est fortement recommandée pour éviter les erreurs.

Q8. La qualité du graphène est d'abord liée au rapport I_D / I_G ; il est préférable que ce rapport **soit le plus faible possible** . Sur le graphe à gauche de la figure 3 , la valeur la plus faible est obtenue pour les températures les plus élevées de l'ordre de 1000°C.

D'autre part la qualité suppose aussi un graphène monocouche, ce qui suppose un rapport I_G/I_{2D} inférieur à 1. Cette condition est vérifiée dès 850°C et à température plus élevée, le rapport diminue, ce qui est un avantage.

En conclusion, le graphène de meilleure qualité suppose de travailler à une température de l'ordre de **1000°C**.

Explication : L'augmentation de température agit surtout sur la diminution des défauts cristallographiques : la cristallisation tendant vers le modèle du solide parfaitement cristallisé est un processus endothermique.

Rapport : Quand des données expérimentales sont fournies, il est attendu que les candidats en fassent une analyse précise. La réponse proposée (choix d'une température de travail, d'une concentration en méthane) doit s'appuyer sur le graphe ou la donnée commentée, et expliquer de façon concise la démarche qui conduit à la conclusion présentée

Q9. Sur la figure 4, deux observations principales :

① L'intensité des raies G et 2D augmente lorsque la concentration en méthane augmente. Autrement dit le rendement en graphène augmente avec la concentration en méthane, conformément aux résultats classiques des déplacements d'équilibre : voir ci-dessous la justification.

② L'augmentation de la concentration en méthane a pour effet une augmentation de l'intensité de la raie D, c'est-à-dire une qualité moindre pour le graphène formé.

En conclusion, « l'enjeu principal » étant celui de la qualité du graphène (cf document 1), il est préférable de travailler avec des faibles concentrations en méthane.

Remarque : la réponse est dans le document 1 ou il est précisé qu'il faut diluer le méthane....

Une trop forte concentration en méthane conduirait à une quantité importante d'atomes de carbone après décomposition et alors il serait plus difficile d'obtenir des monocouches.

Concentration en méthane et rendement en graphène

Pour la réaction utilisée ci-dessus, on a $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{a_{CS} a_{H_2}^2}{a_{CH_4}}$

On envisage de diminuer la concentration en CH_4 à partir d'un état d'équilibre, tous les paramètres étant par ailleurs maintenus constants.

La condition d'évolution s'écrit $\Delta_r G(\text{après perturbation}) d\xi < 0$

Pour la réaction utilisée ci-dessus, on a d'une façon générale :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) \text{ et } Q_r = \frac{a_{CS} a_{H_2}^2}{a_{CH_4}}$$

Soit $\Delta_r G(\text{après perturbation}) = RT \ln \left(\frac{a_{CH_4}^{eq}}{a_{CH_4}} \right)$, la diminution de concentration se traduit par $a_{CH_4} < a_{CH_4}^{eq}$ soit $\Delta_r G(\text{après perturbation}) > 0$

D'un point de vue purement thermodynamique, l'obtention de graphène est bien favorisée par une augmentation de la concentration en méthane.

Q10. Sur les graphes de la figure 5, on observe que pour une température donnée,

la densité de nucléation diminue si le rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}}$ diminue

La taille des grains augmente si le rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}}$ diminue

Par ailleurs, la structure hexagonale est plus favorisée pour le rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 50$ que pour le rapport

$$\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 1800$$

On retrouve qu'une température $t = 1060^\circ\text{C}$ est tout à fait avantageuse pour la qualité du graphène.

En conclusion , les conditions optimales sont une température de l'ordre de 1000°C , une faible concentration en méthane et un rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 50$

Rapport : De même que dans les questions précédentes, il convient d'être précis et ne pas se contenter de proposer de travailler « à haute température » en renvoyant aux figures données.

Q12. On note r_i la vitesse de l'étape i .

D'après le mécanisme proposé $\frac{d\tau_{gr}}{dt} = r_5 = k_5\tau_{CH_Y^*}$

..... mais en tenant compte de la renormalisation , on a plus précisément :

$$\frac{d\tau_{gr}}{dt} = k_5\tau_{CH_Y^*}(1 - \tau_{gr})$$

↳ D'après les indications fournies (**AEQS**) : $\frac{d\tau_{CH_Y^*}}{dt} = 0$ et $\frac{d\tau_{O^*}}{dt} = 0$

Or $\frac{d\tau_{CH_Y^*}}{dt} = r_4 - r_5 - r_6$

$$\frac{d\tau_{O^*}}{dt} = 2r_3 - r_6 - r_7$$

On en déduit $r_5 = r_4 - r_6$ soit $k_5\tau_{CH_Y^*} = k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n - k_6\tau_{CH_Y^*}\tau_{O^*}$:

$$\tau_{CH_Y^*}(k_5 + k_6\tau_{O^*}) = k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n$$

Par ailleurs $2r_3 = r_6 + r_7$ soit $2k_3\tau_{O_2^*}\tau_* = k_6\tau_{CH_Y^*}\tau_{O^*} + k_7\tau_{O^*}P_{H_2}$

$$2k_3\tau_{O_2^*}\tau_* = (k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2})\tau_{O^*}$$

↳ L'approximation **des équilibres rapides** permet d'écrire : $K_1 = \frac{\tau_{CH_4^*}}{P_{CH_4}\tau_*}$ et $K_2 = \frac{\tau_{O_2^*}}{P_{O_2}\tau_*}$ (sans P^o)

D'où $2k_3\tau_*K_2P_{O_2}\tau_* = (k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2})\tau_{O^*}$ ou

$$\tau_{O^*} = \frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2}} \tau_*^2$$

On en déduit : $\tau_{CH_Y^*} = \frac{k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n}{k_5 + k_6\tau_{O^*}} = \frac{k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_7P_{H_2}}\tau_*^2} = \frac{k_4K_1P_{CH_4}\tau_*^{n+1}}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_7P_{H_2}}\tau_*^2}$

↳ On introduit l'approximation $k_6 \ll k_7$: $\tau_{CH_Y^*} = \frac{k_4K_1P_{CH_4}\tau_*^{n+1}}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_7P_{H_2}}\tau_*^2}$

Enfin pour $\tau_* = 1$, $\tau_{CH_Y^*} = \frac{k_4K_1P_{CH_4}}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_7P_{H_2}}}$

La vitesse cherchée s'exprime alors selon :

$$\frac{d\tau_{gr}}{dt} = k_4K_1 \frac{P_{CH_4}(1 - \tau_{gr})}{1 + \frac{2k_3k_6K_2}{k_5k_7} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}}$$

On retrouve l'expression de l'énoncé à condition de poser : $k_{inib} = \frac{2k_3k_6K_2}{k_5k_7}$

Justification de l'hypothèse $\tau_* = 1$

Si le cuivre est finement divisé , il existe un très grand nombre de sites inoccupés . Les sites inoccupés restent alors majoritaires même après adsorption des différentes espèces .

On peut faire l'approximation n (sites inoccupés) $\approx n$ (sites inoccupés à l'état initial) .

Or n (sites inoccupés) $= \tau n$ (sites inoccupés à l'état initial) soit $\tau^* = 1$.

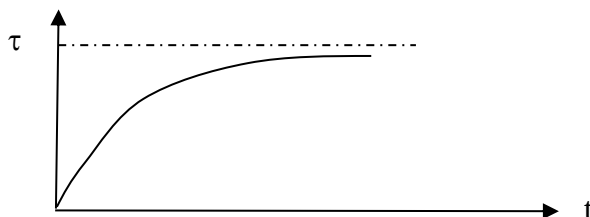
Cette hypothèse est à comparer à la dégénérescence d'ordre utilisée en cinétique chimique classique

Q13. En considérant que les pressions partielles des espèces gazeuses n'évoluent pas , l'équation différentielle précédente se reecrit

$$\frac{d\tau_{gr}}{dt} = k_{obs}(1 - \tau_{gr})$$

La résolution conduit à $[-\ln(1 - \tau_{gr})]_{t=0}^{t=t} = k_{obs}t$ soit $\tau_{gr} = 1 - \exp(-k_{obs}t)$

Evolution de τ_{gr} en fonction de t :



Q14. Une couche complète se traduit par $\tau_{gr} \rightarrow 1$

Par exemple , la valeur de $\tau_{gr} = 0,99$ est obtenue au bout d'un temps $t = \frac{\ln(0,01)}{k_{obs}}$

$$\text{Or } k_{obs} = k_4 K_1 \frac{P_{CH_4}}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}}$$

Une augmentation du degré d'impuretés se traduit par une augmentation du rapport P_{O_2} / P_{H_2} et donc une diminution de k_{obs} , soit encore une augmentation de la durée .

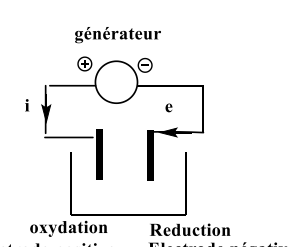
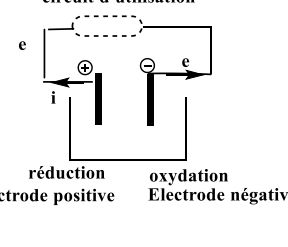
Rapport : Q5. Cette question a posé problème à de très nombreux candidats. Elle nécessitait de bien s'appuyer sur les données de l'énoncé : il était clairement précisé l'expression à choisir pour la vitesse dans le cas d'une espèce adsorbée X^* , et il n'y avait pas lieu de considérer des concentrations de X^* . Dans certaines copies, il était difficile voire impossible de différencier les K majuscules (constantes d'équilibre) des k minuscules (constantes de vitesse). Le candidat doit veiller à être compréhensible pour le correcteur.

Q6 L'équation différentielle étant donnée, le jury a été très surpris de constater que fort peu de candidats savaient la résoudre pour donner l'expression de la solution correspondant aux conditions initiales précises du sujet. Il restait souvent dans les expressions une constante d'intégration non élucidée. De même, rares sont les candidats ayant tracé l'allure correcte de la courbe.

3. Quelques applications du graphène

Q15. D'après les données $R_{Li} = 0,15 \text{ nm}$, d'où $2R_{Li} < d$, distance entre deux feuillets : le lithium peut s'insérer sans déformation.

Q16. Le sens dans lequel se fait la demi réaction électronique se déduit des informations fournies

Charge	Décharge
Cellule = dipôle récepteur	Cellule = dipôle générateur
	

Dans tous les cas, l'électrode positive est celle associée au potentiel le plus élevé et l'électrode négative celle associée au potentiel le plus faible

Pendant la charge :

$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ puis insertion $Li + 6C \rightarrow LiC_6$

Soit globalement $Li^+ + 6C + e \rightarrow LiC_6$

Lors de la décharge il se produit la réaction inverse $LiC_6 \rightarrow Li^+ + 6C + e$

L'électrode de graphite est alors siège de l'oxydation (**électrode négative**)

Q17. L'oxyde lithié peut être décomposé selon Li^+ , CoO_2^- : dans ce composé le cobalt est au degré d'oxydation + III alors que dans CoO_2 , il est au degré d'oxydation + IV.

Lors de la charge : $LiCoO_2 \rightarrow CoO_2 + Li^+ + e$

Anode , électrode positive

Lors de la décharge : $CoO_2 + Li^+ + e \rightarrow LiCoO_2$

Cathode , électrode positive

Q18. La réaction de fonctionnement se déduit des deux demi réactions électroniques :

Décharge : $CoO_2 + LiC_6 \rightarrow LiCoO_2 + 6C$

Charge : $LiCoO_2 + 6C \rightarrow CoO_2 + LiC_6$

Q19. Compte tenu de l'unité indiqué, il s'agit de calculer la charge massique et pas la charge ...

Pour la charge, on a $Q = n(e)F = n(Li)F = \frac{1}{6}n(C) = \frac{1}{6} \frac{m(C)}{M} F$

pour $m = 1 \text{ kg}$, $M = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$, et $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$

On écrit l'expression semi numérique de la charge massique

$$Q_m = \frac{F}{6 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot 10^{-3}} = \frac{F}{260} \text{ Ah kg}^{-1}$$

Q20. Energie massique :

$$\frac{E}{m} = \frac{41}{305} = 0,13 \text{ kWh kg}^{-1}$$

Q21. En se référant au graphe du document 2 , la durée nécessaire pour passer d'un SOC de 20% à 80 % est de **4 heures** .

Pour une durée de charge , on lit sur le graphe SOC = 60% , alors
Energie emmagasinée = $0,6 * 41 = 24,6$ kWh

Les conditions de charge sont : Puissance : 7,40 kW , i = 32 A. On en déduit **l'énergie fournie pendant la charge ; $E_{fournie} = 7,40 * 4 = 29,6$ kWh**

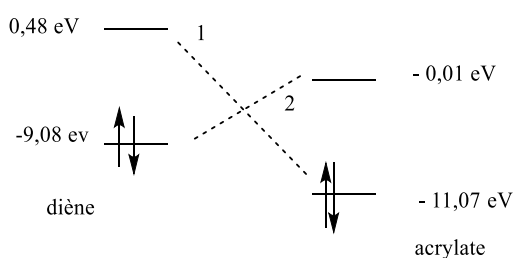
Conclusion rendement de la charge = $24,6 / 29,6 = 0,83$ ou **83%**.

Q22. La perte de surface spécifique s'exprime selon $635.100/784 = 0,81$ ou 81%

4. Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels Alder

Q28 . Dire qu'une réaction est sous contrôle orbitalaire revient à dire que la structure des produits résulte de l'interaction privilégiée entre les orbitales frontalières des réactifs , la HO pour l'un et la BV pour l'autre .

Q29. Suite à la question précédente , il convient d'abord de déterminer quelle est l'interaction HO – BV privilégiée :



$$\Delta E_1 = 0,48 + 11,07 = 11,55 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = -0,01 + 9,08 \text{ eV}$$

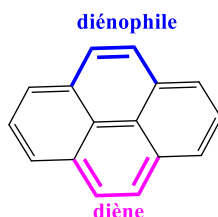
$\Delta E_2 < \Delta E_1$: l'interaction privilégiée à considérer est **HO (cyclopentadiène) – BV (acrylate)**

On retrouve le résultat classique pour une réaction de Diels Alder à demande normale .

On cherche ensuite à optimiser le recouvrement entre ces orbitales :

Approche ENDO	Approche EXO

Q30 . En reprenant la structure donnée pour le graphène , on peut mettre en évidence des motifs structuraux classiques de type diène conjugué et en conformation s-cis et diénophile (double liaison « isolée » , non conjuguée)

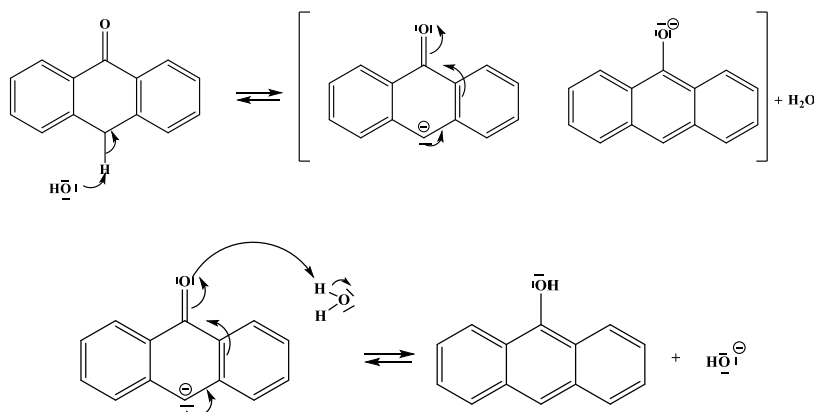


Q31. La réaction est d'autant plus facilitée que le diène est riche en électrons (Règle d'Alder)
Or le groupe HO a un effet + M pour le 9 – hydroxyanthracène , d'où la réactivité plus rapide observée .

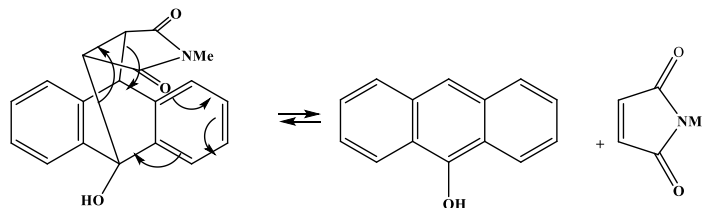
Q32. La forme énol peut développer des liaisons hydrogène avec les solvants indiqués , présentant un atome électronégatif .

Pour le DMF fortement polarisé conformément aux formes mésomères représentées ci-dessous , il existe aussi des interactions dipole -dipole fortes .

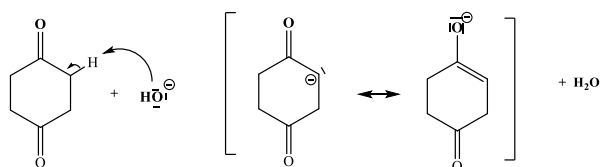
Q33. Mécanisme de l'équilibre céto énolique en milieu basique :

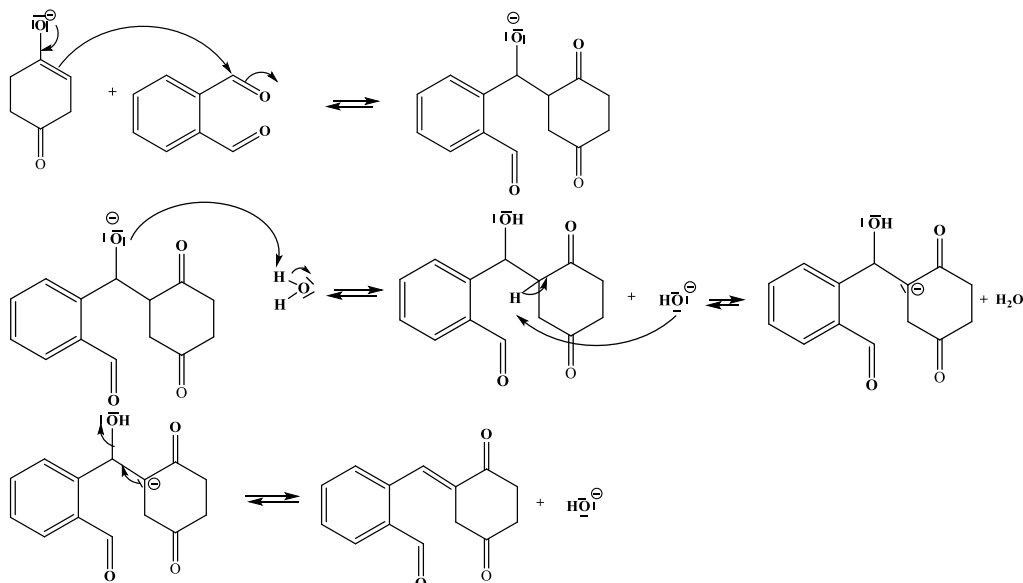


Q34. Le mécanisme de Rétro -Diels Alder est un mécanisme concerté .



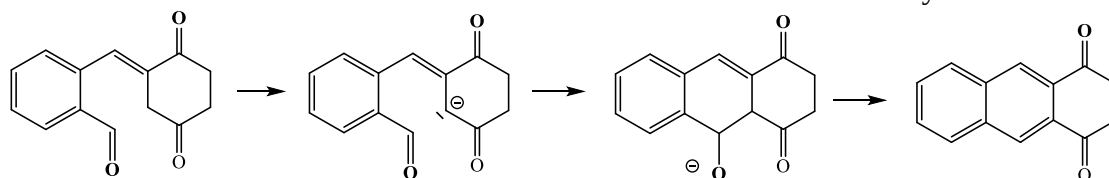
Q35 . La transformation envisagée ici est une crotonisation , c'est-à-dire une aldolisation croisée entre l'énolate de la dione et l'aldéhyde .



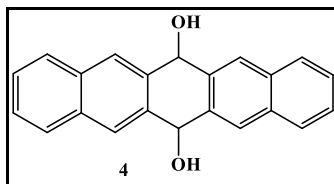


Mécanisme E_{1cb}

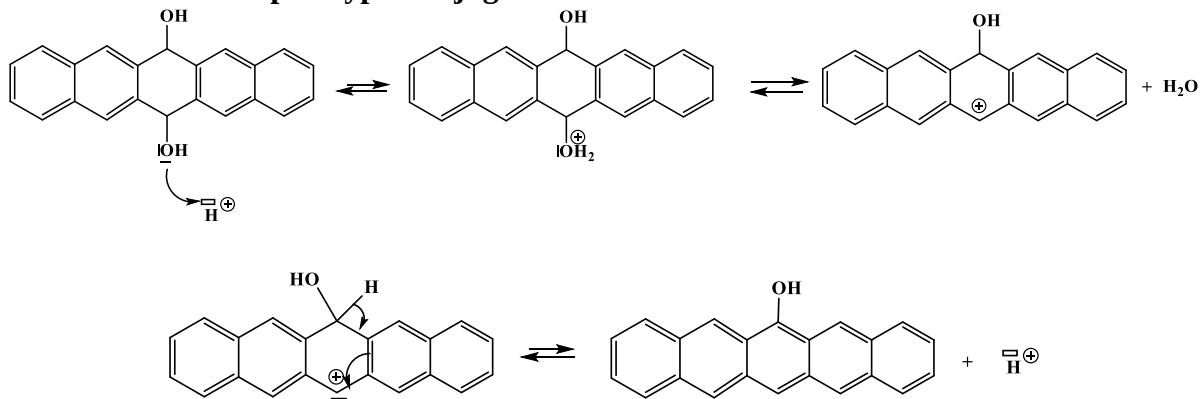
On réitère intramoléculairement en utilisant la deuxième fonction aldéhyde :



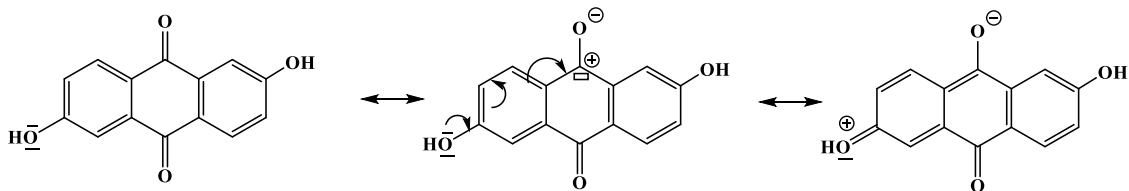
Q36. NaBH₄ est un agent réducteur chimiosélectif des aldéhyde et cétone :



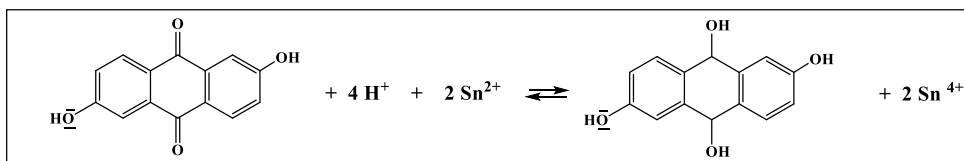
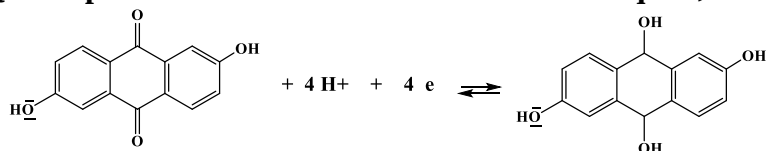
Q37. En milieu acide , on peut envisager une réaction de type déshydratation via un mécanisme S_N1 , le carbocation est stabilisé par hyperconjugaison :



Q38. La réactivité de NaBH₄ repose sur l'addition d'un nucléophile hydrogéné. La réaction est d'autant plus favorisée que le carbone fonctionnel de la cétone est électrophile . Or pour la quinone 5 , l'effet + M des groupes hydroxyle diminue cette électrophilie .

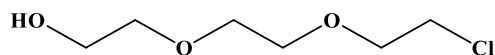


Q39. A partir des deux demi réactions électroniques , on obtient :



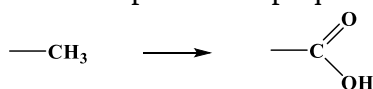
Q40. Il s'agit ici de former un étheroxyde à partir d'un alcool : on privilégie la **méthode de Williamson** : Activation nucléophile du phénol **6** par action de la soude (pas besoin d'une base plus forte , pKa (phénol / phénolate = 10)

Substitution nucléophile sur le substrat suivant :



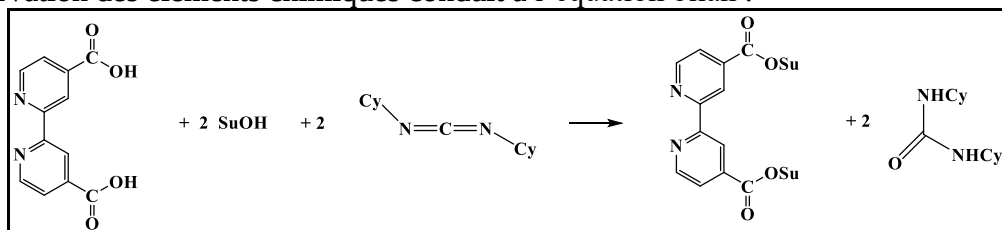
C'est une méthode connue de protection des alcools , les alcools protégés sont notés ROMEM (on a aussi ROMOM)

Q41. La formation du composé **13** à partir du composé **12** implique la transformation :



Les électronégativités des éléments vérifient $\chi(\text{H}) < \chi(\text{C}) < \xi(\text{O})$; en revenant à la définition du nombre d'oxydation selon Pauling , **le nombre d'oxydation du carbone varie de -III à + III.** L'**augmentation** du nombre d'oxydation correspond à une **oxydation**.

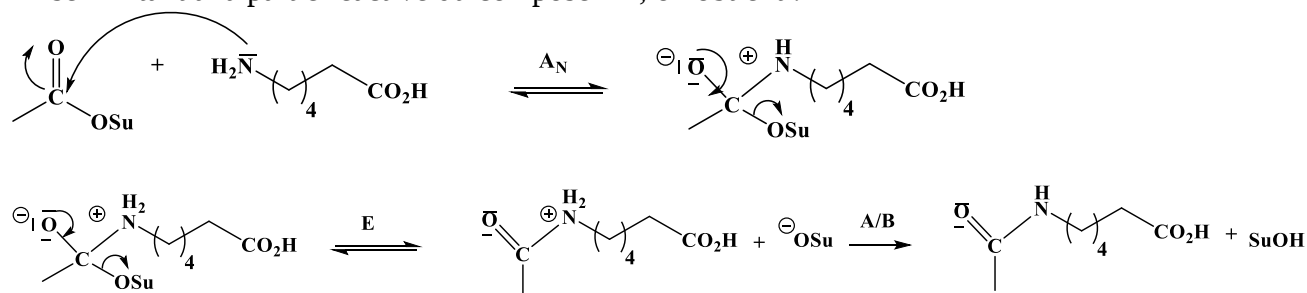
Q42. La conservation des éléments chimiques conduit à l'équation bilan :



La conversion de l'acide carboxylique décrite dans le document 8 permet **d'activer** l'acide carboxylique c'est-à-dire d'augmenter sa réactivité vis-à-vis d'une espèce nucléophile en **remplaçant -OH par un meilleur groupe nucléofuge**.

Q43. La conversion du composé 14 en composé 16 s'identifie à la réaction d'un nucléophile azoté sur un dérivé d'acide : le mécanisme procède alors en deux étapes addition / élimination .

En se limitant à la partie réactive du composé **14** , on obtient :



Q44. L'attribution des signaux repose sur les trois informations : intégration , déplacement chimique et multiplicité .

signal	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution	
A	1,20-1,65	12	m	H₁₀ , H₁₁, H₁₂	Protons les plus blindés avec des déplacement chimiques proches et de nombreux couplage : des signaux qui se superposent
B	2,22	4	t	H₁₃	δ compatible avec H lié à un C en alpha de C=O , couplage avec 2 H ₁₂
C	3,30	4	dt	H₉	δ compatible avec H lié à un C en alpha de N Proton H ₉ couplé à 2 H ₁₀ (t , 7,0 Hz) . Il faut envisager un couplage avec H ₈ (d , 6,3 Hz = J ₈₉)
D	7,84	2	d	H₅ ou H₆	δ caractéristique et couplage à 1 H (J= 4,6Hz)
E	8,79	2	s	H₃	δ caractéristique et absence de couplage
F	8,86	2	d	H₅ ou H₆	δ caractéristique et couplage à 1 H (J= 4,6Hz)
G	8,95	2	t	H₈	Proton déblindé et couplé à 2 H ₉ (J ₈₉ = 6,3 Hz)
H	12,01	2	s	H₁₅	Protons fortement déblindés , δ caractéristique d'un groupe carboxylique et absence de couplage

Q45. La CEF du ruthénium atomique s'écrit **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$** ou $[_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^6$. Dans le complexe **11**, le ruthénium est au degré d'oxydation + II , soit : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^8$**

Q46. La géométrie d'un complexe se déduit de la coordinence ou indice de coordination de l'entité métallique .

Pour les deux complexes , la coordinence du ruthénium est égale à 6 , on en déduit

Géométrie octaédrique autour de Ru

Q47. Tous les ligands azotés sont neutres et dans le complexe 16 , on a deux ligands chlorure .
do (Ru) = + II pour les deux complexes

1^{ère} étape : échange ou substitution de ligands

2^{ème} étape : substitution (de Cl⁻ par PF₆⁻)

Q48. Conformément aux indications données :

L'élution avec l'eau permet d'entraîner le complexe 16 .

L'élution avec la solution de chlorure de sodium permet d'entraîner la partie cationique du complexe 11 qui est remplacée par des cations Na⁺ . On isole alors une solution de [Ru]²⁺, 2 Cl⁻ .

Puis : [Ru]²⁺, 2 Cl⁻ + 2 PF₆⁻ → ([Ru]²⁺, 2 PF₆⁻) + 2 Cl⁻

Insoluble .