

SESSION 2012

---

**AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE**

**Section : SCIENCES PHYSIQUES  
Option B : CHIMIE**

**PROBLÈME DE CHIMIE**

Durée : 6 heures

---

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

# Le carbone dans différents états : de la cristallinité aux nanotubes.

Le sujet se compose de trois parties indépendantes (A/B/C) au sein desquelles de nombreuses questions, parties ou sous-parties sont elles-mêmes indépendantes des autres.

## *Données et notations générales :*

- numéro atomique : C ( $Z = 6$ ) ;
- masse molaire du carbone :  $12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- $N_A$  la constante d'AVOGADRO :  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- $F$  la constante de FARADAY :  $F = 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  ;
- $R$  la constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ;
- $k_B$  la constante de BOLTZMANN :  $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  ;
- $e$  la charge élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;
- $p^\circ$  la pression standard :  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

## *Données thermodynamiques à 298 K :*

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$c_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
C graphite		5,7	8,5
C diamant	1,9	2,4	6,1
CO gaz	- 110	198	29
CO <sub>2</sub> gaz	- 393	213	37
SiO <sub>2</sub>	- 911	42	44

## *Distances interatomiques pour une liaison carbone - carbone :*

- 154 pm pour une liaison simple,
- 134 pm pour une liaison double,
- 139 pm dans le benzène,
- 141 pm dans le graphite.

*Distance entre les plans du graphite : 336 pm*

*Rayons ioniques : 68 pm pour Li<sup>+</sup>, 97 pm pour Na<sup>+</sup>, 133 pm pour K<sup>+</sup>.*

*Des tables de caractères figurent à la fin de l'énoncé.*

## Partie A. Quelques aspects généraux : les états cristallins.

### A.I. Les différentes formes du carbone : aspects historiques.

Le carbone, sous forme de charbon ou de suie, est connu depuis les temps préhistoriques. Cependant, on ne sait que depuis la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle qu'il peut prendre des formes pures aussi diverses que le diamant et le graphite.

Dans les années 1770, C.W. SCHEELE s'intéresse à deux minerais noirs et brillants qui laissent des traces lorsqu'on les frotte sur du papier : la *plombagine* et la *molybdénite*. Afin de les identifier, SCHEELE les plonge dans tous les acides connus. La seule réaction, lente, qu'il observe est celle de la *molybdénite* ( $\text{MoS}_2$ ) avec l'acide nitrique, laquelle conduit à la formation d'un solide blanc ( $\text{MoO}_3$ ) que SCHEELE nomme *terra molybdenae*. En 1781, le minéralogiste HJELM réussira à réduire *terra molybdenae* pour obtenir le molybdène métallique.

A.I.1 Proposer une équation de la réaction associée à la transformation observée par SCHEELE en supposant la formation de sulfates et de monoxyde d'azote.

SCHEELE fit ensuite détonner la *plombagine* avec du *salpêtre* (ou *nitre*) et obtint parmi les produits de réaction de l'*acide aérien* (ou *air fixe*), à savoir du  $\text{CO}_2$ .

A.I.2 Donner l'équation de la réaction associée à cette transformation en donnant le nom actuel des réactifs et produits en supposant la formation de monoxyde d'azote.

A.I.3 En 1789, le géologue A. G. WERNER donne le nom *graphite* à la *plombagine*. Quelle est l'étymologie de l'appellation *graphite* ?

Parallèlement aux expériences de SCHEELE sur la *plombagine*, LAVOISIER s'intéressa en 1772 au diamant et en particulier à sa « destruction par le feu ». À l'aide d'une lentille, il focalise le rayonnement solaire sur un diamant. Il va alors étudier notamment « l'air dans lequel l'évaporation du diamant a été faite » et rédige son compte-rendu ainsi :

« ... J'ai retourné avec célérité la cloche qui recouvrait les diamants ; mais en même temps, avec les précautions nécessaires pour éviter que l'air ne s'en renouvelât entièrement, j'y ai versé quelques onces d'eau de chaux : sur-le-champ cette eau a été précipitée de la même manière qu'il lui arrive avec le fluide élastique, ou gaz, dégagé des effervescences, des fermentations et des réductions métalliques... »

(LAVOISIER, *Sur la destruction du diamant par le feu*,  
Mémoires de l'Académie des Sciences, Paris, 1772)

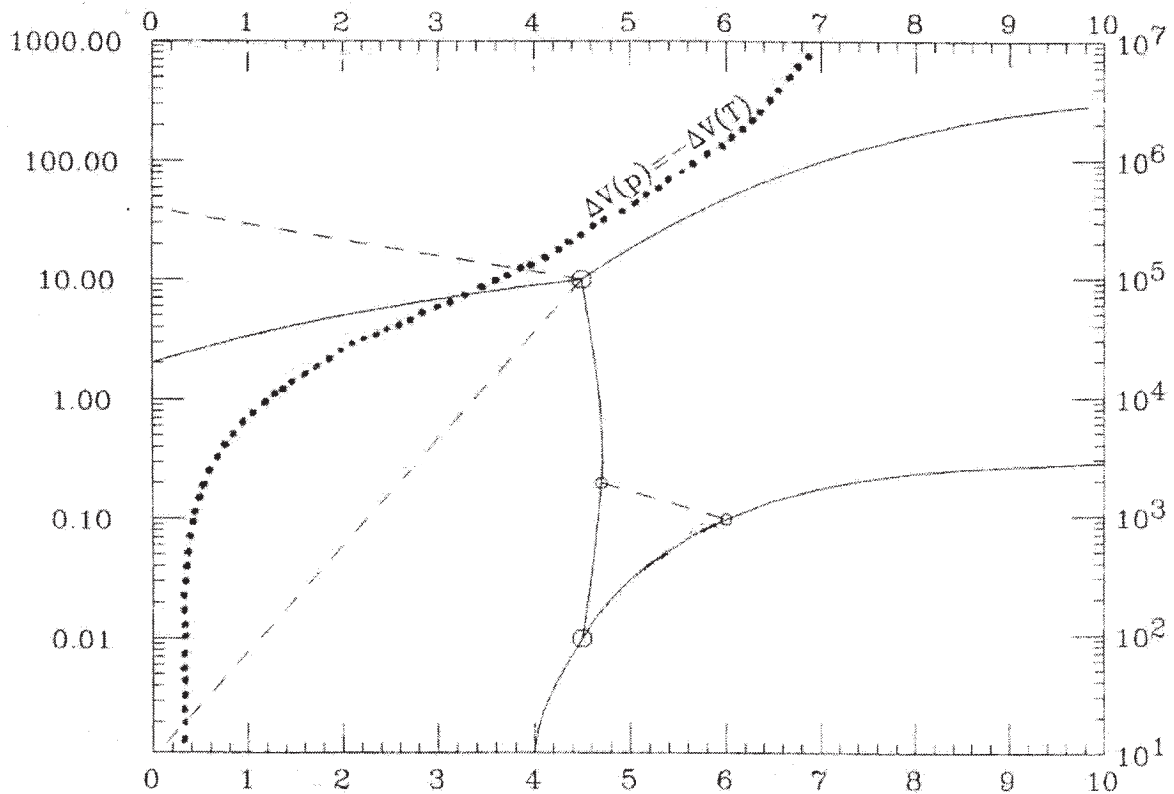
A.I.4 Que peut-on conclure des observations faites par LAVOISIER ? Expliquer la précipitation de l'eau de chaux.

H. DAVY replit les expériences de LAVOISIER en 1809. Il réalisa la combustion du diamant dans une enceinte fermée avec un manomètre à mercure afin de mesurer la consommation de dioxygène. Il observa, d'une part, qu'il n'y avait pas de formation d'eau pendant la combustion et, d'autre part, que le volume de gaz de l'enceinte ne changeait pas.

A.I.5 Que peut-on déduire de ces résultats ?

## A.II. Diagramme de phases du carbone.

Le graphite et le diamant sont deux phases solides stables du carbone. Ce sont les seules phases solides considérées dans le diagramme de phases du carbone fourni « vierge » ci-après: elles peuvent être stables ou métastables. Sur le diagramme qui suit, les phases stables sont délimitées par les lignes en traits pleins et les phases métastables par des traits discontinus. En abscisses la température est indiquée en « kilokelvin » ( $10^3$  K) et en ordonnées figure la pression exprimée en gigapascal (GPa, à gauche) ou en bars (à droite) :



A.II.1 Définir la notion de *métastabilité*.

A.II.2 Compléter le diagramme fourni en annexe I (à rendre avec la copie) en légendant ses différents domaines : on distinguera les domaines de stabilité et ceux de métastabilité en précisant à chaque fois quelles sont les espèces impliquées.

A.II.3 Qu'appelle-t-on point triple ? Combien ce diagramme en fait-il apparaître ?

A.II.4 La variance d'un système physico-chimique à l'équilibre thermodynamique peut être calculée par la règle dite de GIBBS (ou « règle des phases »).

a. Rappeler une définition de la variance.

b. Rappeler une expression opérationnelle de la règle des phases en y définissant toutes les grandeurs introduites.

c. Utiliser le diagramme de phases du carbone pour illustrer la signification du concept de variance.

A.II.5 Un état métallique pour le carbone est envisageable. Dans quelle zone de ce diagramme de phases se situerait-il ?

A.II.6 La courbe en pointillés est légendée «  $\Delta V(p) = - \Delta V(T)$  ». Que signifie cette légende et que représente cette courbe ? Quel peut être son intérêt ?

### A.III. Le graphite.

A.III.1 Lorsqu'on chauffe suffisamment du graphite à pression atmosphérique en absence de  $O_2$ , quel changement d'état observe-t-on ?

A.III.2 Commenter succinctement la valeur observée pour la longueur de liaison carbone-carbone au sein d'un feuillet de graphite. Comparer à la distance entre feuillets et indiquer quelle nature de liaison peut être envisagée entre ces feuillets.

A.III.3 Après avoir précisé la notion de *coordinence*, indiquer quelle est celle des atomes de carbone du graphite.

A.III.4 On peut classer les cristaux en différents types ou « classes limites » selon la nature de la liaison principalement responsable de leur cohésion. Quels sont ces types de cristaux ? Dans quelle catégorie range-t-on alors le graphite ? Pourquoi ?

A.III.5 Comment varie la conductivité électrique du graphite quand la température augmente ? On distinguera les directions perpendiculaires et parallèles aux feuillets et on justifiera brièvement.

A.III.6 Décrire en une phrase la structure cristallographique du graphite et faire un schéma de la maille (on pourra représenter une maille « usuelle »).

A.III.7 On trouve dans la littérature les données suivantes de diffraction de rayons X pour le graphite ( $Cu K_{\alpha}$ ;  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) :

$2\theta$ (°)	Intensité	$h k l$
26.74	100	0 0 2
42.77	3.45	1 0 0
44.96	16.94	1 0 1

a. Quelle est la loi (nom et expression) qui permet de retrouver les distances cristallographiques à partir d'un diffractogramme X ? Définir les différents termes. On pourra s'aider d'un schéma explicatif simple.



- b. Expliquer l'origine de la lettre K dans l'expression « Cu  $K_{\alpha}$  ». Commenter l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée.
- c. Comment nomme-t-on les indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  ? À quoi correspondent-ils ?
- d. Donner une raison simple pour laquelle on n'observe pas la raie associée aux indices 0 0 1.
- e. Vérifier qu'une des données du diffractogramme X est compatible avec la structure proposée à la question A.III.6.

A.III.8 Calculer la compacité, la masse volumique et le volume molaire du graphite à température ambiante.

A.III.9 L'enthalpie standard de formation du graphite ne figure pas dans les données fournies.

- a. Que vaut l'enthalpie standard de formation du graphite à 298 K ? Justifier.
- b. Cette valeur dépend-elle de la température ?
- c. Y-a-t-il, dans le cas du graphite, une différence entre « *enthalpie standard de formation* » et « *enthalpie molaire standard* » ?

A.III.10 Du graphite artificiel peut être synthétisé à partir du *coke* et de la silice selon le procédé ACHESON. En effet, le carbure de silicium obtenu se décompose en graphite. Les sous-produits de cette synthèse sont le silicium et le monoxyde de carbone, tous deux obtenus gazeux.

- a. Qu'appelle-t-on le *coke* ?
- b. Proposer deux équations de réaction résumant cette synthèse.
- c. La synthèse a lieu vers 2000-2500°C : justifier ce choix de température relativement élevée.
- d. Que peut-on *a priori* prévoir en ce qui concerne l'influence de la pression sur cette synthèse ?
- e. Quel nom donne-t-on usuellement à l'équilibre associé à la dismutation du monoxyde de carbone ? Justifier qu'on obtient ici très peu de dioxyde de carbone.
- f. Quel(s) intérêt(s) voyez-vous à synthétiser du graphite, composé naturel et abondant ?

#### A.IV. Le diamant.

A.IV.1 Décrire en une phrase la structure cristallographique du diamant et proposer une description schématique de sa maille.

A.IV.2 Citer un autre corps simple présentant la même structure cristalline.

A.IV.3 Pour le diamant et pour ce corps simple, rappeler leurs propriétés électriques respectives en justifiant brièvement.

A.IV.4 Le diamant est-il un bon conducteur thermique ? Proposer une explication simple.

A.IV.5 Dans quelle catégorie de cristal (cf. question A.III.4) classe-t-on le diamant ?

A.IV.6 L'enthalpie standard de sublimation du diamant est estimée à  $713 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

a. Écrire la réaction de la transformation associée.

b. Montrer qu'il est formellement possible de déduire de ce qui précède l'énergie approchée de la liaison carbone-carbone dans le diamant.

c. Déterminer cette grandeur en précisant très clairement les approximations auxquelles il est nécessaire de procéder.

A.IV.7 Calculer la compacité, la masse volumique et le volume molaire du diamant.

A.IV.8 D'après le diagramme de phases du carbone présenté en A.II, le diamant est-il stable à température ambiante et pression atmosphérique ? Justifier votre réponse en utilisant les données thermodynamiques fournies.

A.IV.9 Indiquer succinctement l'origine structurelle la plus courante qui induit les différentes couleurs observées dans les diamants naturels.

A.IV.10 Citer quelques usages importants des diamants synthétiques.

A.IV.11 Moyennant une approximation que l'on explicitera, calculer la pression minimale nécessaire pour réaliser à 298 K la transformation :

graphite « naturel »  $\rightarrow$  diamant « synthétique » à 298 K.

## A.V. Le fullerène $C_{60}$ .

$C_{60}$  est un fullerène particulièrement stable dont la structure cristallographique la plus stable à température ambiante est cubique à faces centrées avec un paramètre de maille valant  $1,404 \times 10^{-9} \text{ m}$ .

A.V.1 De façon générale, que désigne-t-on sous l'appellation générique de *fullerènes* ?

A.V.2 Quelle est l'origine de ce nom ?

A.V.3 Quelle nature de liaison peut-on envisager entre les atomes de carbone formant l'entité  $C_{60}$  ? Existe-t-il des électrons délocalisés ?

A.V.4 Dans quelle catégorie de cristal (cf. question A.III.4) classe-t-on  $C_{60}$  ?

A.V.5 On assimilera la molécule  $C_{60}$  à une sphère dure indéformable. Au vu des données cristallographiques indiquées pour  $C_{60}$ , quel est le rayon de cette sphère ?

A.V.6 Propriétés d'insertion dans le cristal  $C_{60}$ .

a. Indiquer le nombre et la taille de chaque type de sites interstitiels dans le cristal de  $C_{60}$ .

b. En déduire la possibilité de réduction de  $C_{60}$  en  $C_{60}^{3-}$  à partir de lithium solide pour former un composé de stoechiométrie  $Li_3C_{60}$ .

c. Quelle propriété électrique remarquable présentent les composés  $M_3C_{60}$ , M désignant un cation alcalin ?



## Partie B. Graphite & électrochimie.

Le graphite présente une utilisation importante comme matériau d'électrode dans les batteries Li/Ion du fait de la formation de composé(s) d'intercalation par insertion du lithium entre ses plans. On étudie ici la transformation suivante :



On définit un *stade d'intercalation* par le nombre de couches de graphite séparant deux couches de lithium. Pour  $x = 1$ , il s'agit du stade I. Dans cette structure, les atomes de carbone des différents plans sont alignés selon la perpendiculaire à ces plans ; les atomes de lithium intercalés se placent à la verticale des centres des hexagones de ces plans.

B.1 Quel rôle joue l'électrode de graphite dans une batterie Li-ion lorsqu'elle débite ?

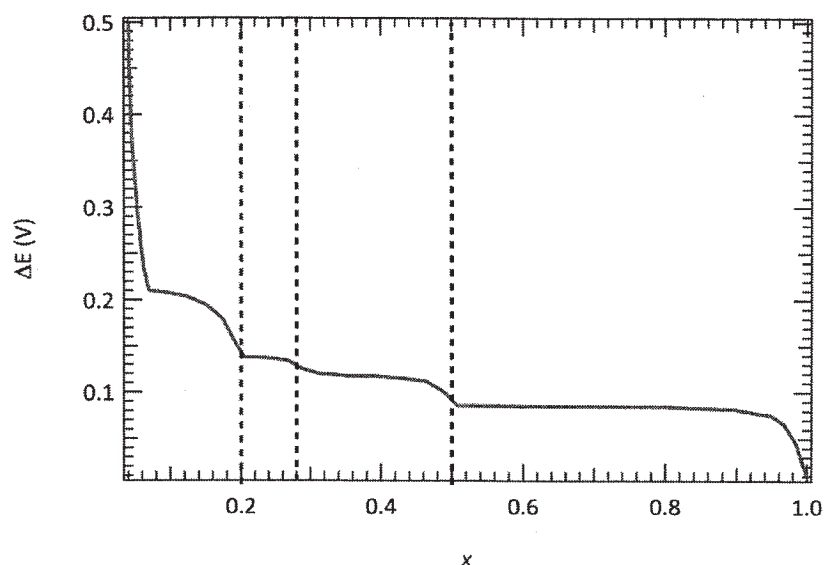
B.2 Pourquoi est-il intéressant d'utiliser du graphite plutôt que du lithium métallique pour cette électrode ?

B.3 Représenter la structure de  $\text{LiC}_6$  (stade I). Quels sont les paramètres cristallins du réseau des atomes de lithium ? On négligera, en première approximation, la dilatation de la distance entre plans induite par l'intercalation du lithium.

### B.I. Étude potentiométrique.

Une méthode de choix pour étudier l'intercalation du lithium est de suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de graphite en fonction du taux en lithium intercalé. Des auteurs ont proposé le protocole suivant : on réalise une réduction galvanostatique du lithium à l'aide d'un montage à trois électrodes. L'électrode de travail est du graphite, la contre-électrode et l'électrode de référence sont des rubans de lithium solide. L'électrolyte est une solution de perchlorate de lithium dans le carbonate d'éthylène (1,3-dioxolan-2-one) à  $1 \text{ mol kg}^{-1}$ . À l'aide des mesures obtenues, on trace le graphe suivant où  $\Delta E$  représente la différence de potentiel entre l'électrode de graphite et  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li})$ , et où l'abscisse  $x$  est définie selon l'équation (1) :





B.I.1 Expliquer succinctement le choix du mode *galvanostatique* pour réaliser cette réduction. Comment traiter les données brutes pour obtenir le graphe précédent ?

B.I.2 Schématiser le montage à trois électrodes employé en explicitant le rôle de chacune.

B.I.3 Expliquer le rôle d'une électrode de référence et discuter le choix de cette électrode dans le protocole. Pourquoi utiliser une contre-électrode ?

B.I.4 Dédire de la formule développée du solvant, que l'on précisera, les principales propriétés qui ont conduit à le choisir.

B.I.5 Le graphe fait apparaître plusieurs ruptures de pentes signalées par des lignes pointillées qui correspondent aux stades d'intercalation suivants : II, II dilué et III. Déterminer les valeurs de  $x$  correspondant à chacun de ces stades.

B.I.6 À l'aide du graphe précédent, déterminer la zone d'utilisation optimale, exprimée en intervalle de valeurs de  $x$ , pour le fonctionnement de la batterie. Quel danger peut apparaître lorsque la valeur de  $x$  s'approche de 1 ?

On s'intéresse plus précisément au fonctionnement de cette électrode en fonction de la température pour  $x = 0,67$ . On a relevé les valeurs suivantes de  $\Delta E$  :

$T$ (K)	275	280	286	291,5	296,4
$\Delta E$ (mV)	88,4	88,1	87,7	87,3	86,9

B.I.7 Montrer, à l'aide de ces données, que l'on peut accéder aux grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction d'intercalation :  $\text{Li} + 6 \text{C} = \text{LiC}_6$ . Déterminer les grandeurs  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  associées en justifiant votre calcul.

## B.II. Étude ampérométrique

Pour avoir accès à la cinétique d'intercalation du lithium, on peut mener une étude ampérométrique.

On classe souvent les méthodes ampérométriques dans deux catégories : *stationnaires* et *non stationnaires*.

B.II.1 Expliquer la signification de ces termes.

B.II.2 Citer des méthodes appartenant à chacune de ces deux catégories.

Une des méthodes de choix pour l'étude des électrodes de graphite est la *voltampérométrie cyclique* où l'on impose des rampes de tension à l'électrode de travail tout en mesurant le courant qui la traverse.

On peut distinguer deux mécanismes limitant le courant mesuré :

- soit l'étape cinétiquement limitante est la réduction de l'ion lithium dans le graphite ;
- soit l'étape limitante de la réduction est la diffusion d'ions lithium : on se retrouve alors dans le cas « classique » d'un oxydant en solution.

On se propose d'étudier les expressions du courant dans ces deux cas afin de discuter les observations expérimentales.

### *Cas 1 : limitation par la réduction dans le graphite*

On considère un système comportant uniquement une espèce oxydante qui échange  $z$  électron(s) lors de sa réduction, ici l'ion lithium, dans l'électrode de graphite, laquelle sera considérée comme suffisamment fine pour être homogène. On réalise alors une rampe de potentiel  $E = E_i - \nu t$ , où  $E_i$  est le potentiel initial et  $\nu$  la vitesse de balayage ( $\nu > 0$ ). La réaction redox est supposée rapide, ce qui signifie que les concentrations d'oxydant  $c_O(t)$  et de réducteur  $c_R(t)$  dans l'électrode obéissent à l'équation de NERNST.

B.II.3 Montrer que l'on peut écrire l'équation de NERNST sous la forme :

$$c_O(t)/c_R(t) = N \exp(-t/\tau)$$

en introduisant les définitions suivantes :

$$N = \exp[ zF/RT (E_i - E^0) ] = c_O(0)/c_R(0)$$

$$1/\tau = zF\nu/RT$$

B.II.4 À l'aide de ce résultat, exprimer  $c_O(t)$ , concentration en  $\text{Li}^+$  dans l'électrode de graphite, en fonction de  $c_{\text{tot}}$  - concentration totale en Li -  $\tau$ ,  $t$ , et  $N$ .

B.II.5 Rappeler la relation entre le courant de réduction mesuré à une électrode et la vitesse de disparition de l'oxydant  $-dn_0/dt$ .

B.II.6 En déduire le courant mesuré en fonction du temps puis le potentiel et représenter son allure. On considérera que le volume de l'électrode de graphite est  $V$ .

B.II.7 Donner l'expression de la valeur de l'intensité maximale.

### Cas 2 : limitation diffusionnelle

Dans le cas d'une limitation par le processus de diffusion vers l'électrode, l'intensité recueillie à l'électrode est proportionnelle à la densité de flux d'espèce électroactive, comme donné par la loi de FICK :

$$\vec{j}_o = -D_o \overline{\text{grad}} c_o$$

où  $D_o$  est ici le coefficient de diffusion de  $\text{Li}^+$ .

On considère une électrode plane infinie, ce qui permet de réduire la dépendance spatiale à une seule coordonnée, la distance à l'électrode,  $r$ . On peut montrer que, dans ce cas, le *courant de pic* (valeur maximale du courant) s'écrit sous la forme suivante :

$$I_p = k A^\alpha D^\beta v^\delta c_o^\gamma$$

où  $k$  est une constante,  $c_o$  la concentration au sein de la solution loin de l'électrode et  $A$  la surface de l'électrode.

Pour pouvoir calculer exactement le courant, il faut connaître parfaitement la concentration en tout point de l'espace pour un instant quelconque :  $c_o(r,t)$ . Ce problème n'a pas de solution analytique dans cette géométrie. Nous allons tout de même déterminer la valeur des exposants  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma$  à l'aide d'une analyse approchée.

B.II.8 Comment se nomme la relation précédente qui définit le *courant de pic* pour la voltampérométrie cyclique sous contrôle diffusionnel ?

B.II.9 Donner le facteur de proportionnalité entre la densité de flux de matière  $j_o$  et le courant pour une électrode de surface  $A$  pour la réaction étudiée et dans le cadre du modèle considéré.

B.II.10 On suppose que la diffusion se fait sur une distance finie entre  $r = 0$  et  $r = L$ . En déduire une approximation de la valeur du gradient de concentration.

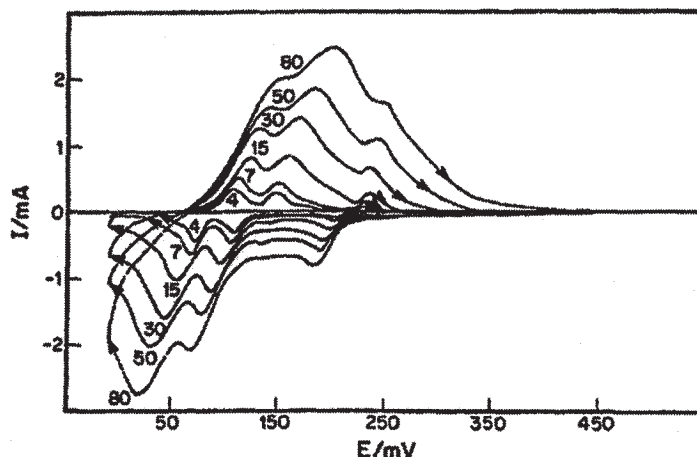
B.II.11 En considérant que la longueur  $L$  est la distance sur laquelle une particule de coefficient de diffusion  $D_o$  a diffusé pendant une durée  $\Delta t$  par rapport à son origine, calculer  $L$ .

B.II.12 En admettant que la durée  $\Delta t$  peut être assimilée à la grandeur  $\tau$  définie précédemment, déterminer les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , et  $\gamma$ .



### Comparaison avec les données expérimentales

LEVI *et al.* ont étudié l'insertion de lithium dans le graphite à l'aide de la voltampérométrie cyclique. Leurs résultats exprimés en fonction de la vitesse de balayage sont reportés ci-dessous :



Les intensités correspondant au premier ( $I_{p1}$ ) et au dernier pic ( $I_{p2}$ ) de réduction sont reportées dans le tableau suivant, en valeurs absolues :

$v$ ( $\mu V s^{-1}$ )	4	7	15	30	50	80
$I_{p1}$ (mA)	0,06	0,13	0,27	0,42	0,59	0,72
$I_{p2}$ (mA)	0,41	0,59	0,96	1,34	1,77	2,24

B.II.13 À quelle transformation correspond chacun des pics étudiés ? On pourra se reporter à l'étude potentiométrique précédente (partie B.I).

B.II.14 Quel critère peut-on considérer pour distinguer les deux mécanismes (*cas 1* ou *cas 2*) à l'aide de ces données ?

B.II.15 En réalité, ces deux mécanismes peuvent être vus comme deux limites asymptotiques du comportement réel. En isolant, d'une part, les résultats pour les faibles vitesses de balayage et, d'autre part, les résultats pour les grandes vitesses de balayage, montrer quel mécanisme est dominant dans chacune des limites.

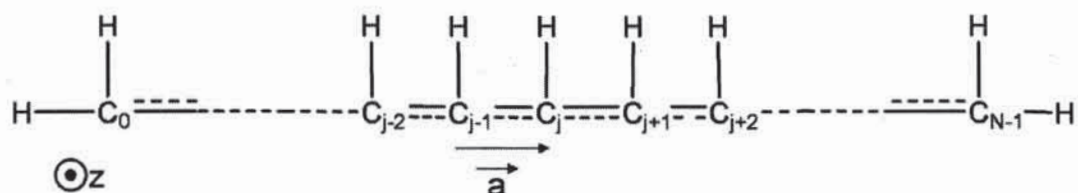
B.II.16 Comparer les résultats obtenus pour le premier et le dernier pics. Commenter.

## Partie C. Du polyacétylène aux nanotubes.

La chimie théorique moderne permet de modéliser, calculer et comprendre le comportement des molécules et des matériaux au niveau de l'atome. Elle s'est fortement développée depuis les quarante dernières années en profitant de l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul des ordinateurs. Si la chimie théorique utilise des approches numériques ou méthodologiques de plus en plus précises et de plus en plus complexes, il reste cependant souvent possible de trouver des modèles simples pour comprendre les phénomènes observés.

### C.I. Système « 1D » : le polyacétylène.

On considère une chaîne de polyacétylène constituée de  $N$  ( $N$  pair) atomes de carbone numérotés de 0 à  $N-1$  et dans laquelle toutes les liaisons C-C sont supposées identiques :



Dans la description qui suit, nous utiliserons une approche de type « HÜCKEL simple » appliquée au système  $\pi$ . L'axe  $z$  étant perpendiculaire au plan de la chaîne, on ne considèrera que les orbitales  $|p_z\rangle$  d'un atome de carbone  $j$  et on les nommera  $|p_j\rangle$ . Le vecteur de répétition de la chaîne est nommé  $\vec{a}$  et sa norme  $a$ .

C.I.1 a. Quel est le monomère dont résulte le polyacétylène ? Donner l'équation-bilan de formation du polyacétylène à partir de ce monomère.

b. Donner deux autres exemples de polymères usuels ne contenant que du carbone et de l'hydrogène.

c. Nommer les grandes étapes de la synthèse radicalaire de l'un de ces polymères.

C.I.2 a. Pourquoi, pour déterminer les orbitales moléculaires du polyacétylène, ne tient-on pas compte des orbitales  $1s$  des atomes de carbone ?

b. Pourquoi peut-on se limiter à la considération des seules orbitales  $|p_z\rangle$ , sans prendre en compte les autres orbitales de valence occupées du carbone, pour déterminer le système  $\pi$  du polyacétylène ?

C. I.3 a. Rappeler les approximations utilisées dans l'approche dite « HÜCKEL simple » (on considèrera l'hamiltonien effectif  $H$ ) et préciser en particulier les valeurs des quantités  $\langle p_j | p_k \rangle$  (intégrales de recouvrement) et  $\langle p_j | H | p_k \rangle$  (intégrales d'interaction) selon les cas  $j = k, j = k+1, j = k+2$ .

b. Nommer et définir les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ . Quel est leur signe ?

c. Donner la forme qualitative du *déterminant séculaire* associé à cette chaîne de  $N$  atomes.

d. Rappeler l'origine historique de l'appellation « *déterminant séculaire* ».

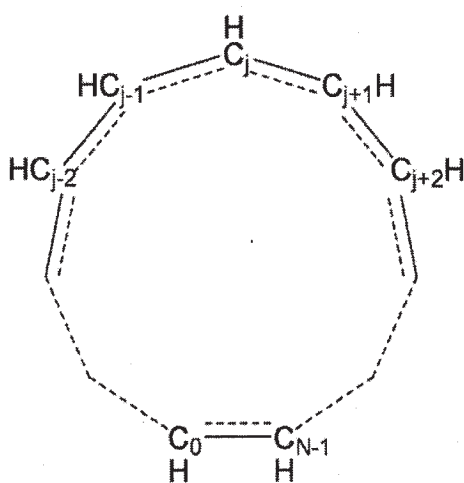
On se place dans l'approximation LCAO (ou CLOA) et on cherche les orbitales moléculaires du système sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=0}^{N-1} a_j |p_j\rangle$$

expression dans laquelle les  $a_j$  sont des nombres *a priori complexes*.

C.I.4 Définir et justifier, en quelques lignes, l'approximation LCAO. Combien d'orbitales moléculaires (OM) peut-on construire à partir de  $N$  orbitales atomiques (OA) de départ ?

On supposera par la suite que le nombre d'atomes est suffisamment élevé pour que les propriétés d'une chaîne linéaire ou d'un arrangement circulaire d'atomes soient identiques. La chaîne linéaire peut alors être représentée par la chaîne **cyclique** schématisée ci-dessous :



On utilisera alors des conditions aux limites périodiques (limite cyclique) : l'atome  $N-1$  est lié à l'atome 0.

C.I.5 Par quel groupe ponctuel de symétrie ce système cyclique est-il représenté (on ne considérera que les seuls atomes de carbone) ? Précisez les opérations de symétries associées. En déduire que l'utilisation du groupe  $C_N$  permet de traiter le système  $\pi$  du polyacétylène sans perte d'information quant à ses symétries.

C.I.6 Au sein du groupe  $C_N$ , déterminer les caractères associés à la représentation sous-tendue par les  $N$  orbitales  $|p_j\rangle$ . Puis :

- Réduire cette représentation.
- En déduire le nombre d'orbitales de symétrie par représentation irréductible.
- Quel est alors le lien entre orbitales de symétrie et orbitales moléculaires du système  $\pi$  du polyacétylène ?

C.I.7 En appliquant le théorème de projection sur une représentation irréductible  $E_i$  à l'orbitale atomique  $|p_0\rangle$  et en imposant la condition de normalisation de la fonction d'onde



dans l'approximation de HÜCKEL simple, montrer que l'orbitale moléculaire de symétrie  $E_l$  s'exprime sous la forme :

$$|\psi_{E_l}\rangle = |\psi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{i\left(\frac{2\pi l}{N}\right)j} |p_j\rangle$$

C.I.8 Montrer que :

a.  $|\psi_A\rangle = |\psi_{l=0}\rangle$ , c'est-à-dire que la représentation irréductible  $A$  du groupe  $C_N$  s'identifie à la représentation  $E_l$  avec  $l = 0$  ;

b.  $|\psi_B\rangle = \left| \psi_{l=\frac{N}{2}} \right\rangle$ , c'est-à-dire que la représentation irréductible  $B$  du groupe  $C_N$  s'identifie à la représentation  $E_l$  avec  $l = N/2$  ;

c.  $|\psi_{E_l^*}\rangle = |\psi_{E_{-l}}\rangle$

C.I.9 À quelle(s) représentation(s) irréductible(s) correspondent les OM  $|\psi_{E_l}\rangle$  et  $|\psi_{E_l^*}\rangle$  dans le groupe  $C_{Nv}$  ? En déduire que ces deux OM sont dégénérées.

C.I.10 En déduire l'expression de deux OM réelles équivalentes à ces deux OM complexes dégénérées. Par ailleurs :

- Donner une représentation schématique de celles-ci ;
- Donner une représentation schématique de  $|\psi_A\rangle$  et  $|\psi_B\rangle$

C.I.11 En déduire que l'ensemble des OM peut se mettre sous la forme :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{ikaj} |p_j\rangle$$

expression dans laquelle  $k$  est un nombre réel tel que  $k = \left(\frac{2\pi}{Na}\right)l$ ,  $l$  étant un entier compris entre  $]-N/2, N/2]$  et  $k$ , entier, variant dans l'intervalle  $]-\pi/a, \pi/a]$ .

C.I.12 Quel est le nom de l'équation que doit vérifier  $|\psi_\ell\rangle$ ,  $H$  restant l'hamiltonien associé au système ? Calculer  $\langle p_j | H | \psi_\ell \rangle$  et en déduire que l'énergie  $\varepsilon$  associée à la fonction d'onde

$|\psi_l\rangle$  s'exprime selon :  $\varepsilon_\ell = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{N}\ell\right) = \varepsilon(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka)$ .

Dans la limite où  $N$  tend vers l'infini,  $k$  devient un paramètre continu compris dans l'intervalle de valeurs  $]-\pi/a, \pi/a]$  ; on considèrera donc l'énergie  $E(k)$  et la fonction d'onde  $|\psi_k\rangle$  comme des fonctions continues de  $k$ . On ne parlera alors plus de niveaux discrets

d'énergie, mais de bandes d'énergie. Chaque orbitale atomique initiale de la maille donnera naissance à une bande d'énergie.

C.I.13 Représenter sur un schéma cette bande (*i.e.*  $E$  en fonction de  $k$ ) en fonction des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ . On précisera les valeurs de l'énergie à  $k = 0, \pi/2$  et  $\pi$  et on indiquera la forme des fonctions d'onde associées à ces énergies.

C.I.14 Combien d'orbitales moléculaires sont-elles alors remplies dans le cas du polyacétylène considéré ? En déduire l'énergie de la dernière OM occupée. On précisera alors sur le schéma précédent la grandeur  $\varepsilon_F$  (appelée niveau de FERMI) associée à l'énergie de cette OM ainsi que  $k_F$ , le paramètre  $k$  associé à ce niveau.

Une des grandeurs importantes qui peut être extraite de ce diagramme de bandes est la densité d'états  $D(\varepsilon)$  (DOS) pour une énergie  $\varepsilon$  donnée. Elle correspond de manière générale à la dérivée :  $D(\varepsilon) = \left| \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right) \right|$

Il s'agit ici de la dérivée du nombre d'états (*i.e.* du nombre d'OM)  $S$  par rapport à l'énergie  $\varepsilon$  du système.

C.I.15 Montrer dans un premier temps, en conservant à l'esprit la dégénérescence «  $l-l$  » (*cf.* question C.I.9), que :

$$\left| \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right) \right| = \frac{N}{2\pi |\beta \sin(2\pi l/N)|}$$

Puis en utilisant la relation «  $\sin^2 \omega + \cos^2 \omega = 1$  », en déduire que :

$$\left| \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right) \right| = \frac{N}{\pi \sqrt{4\beta^2 - (\varepsilon - \alpha)^2}}$$

C.I.16 Donner l'allure de la densité d'état  $D(\varepsilon)$  en fonction de l'énergie  $\varepsilon$ . Par ailleurs :

a. Indiquer en particulier les valeurs de  $D(\varepsilon)$  pour les trois valeurs :

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon = \alpha$$

$$\varepsilon = \alpha - 2\beta$$

b. Par définition de  $D(\varepsilon)$ , que peut-on dire directement de la valeur de  $\int_{\alpha+2\beta}^{\alpha-2\beta} D(\varepsilon) d\varepsilon$  ?

C.I.17 On peut alors déduire le gain total d'énergie à la formation du système  $\pi$  du polyacétylène. Celui-ci est défini par :

$$\varepsilon_T = 2 \int_{\alpha+2\beta}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) (\varepsilon - \alpha) d\varepsilon$$

Déterminer la valeur de  $\varepsilon_T$ .

C.I.18 On veut calculer l'indice de liaison  $I$  entre un atome  $j$  et ses deux voisins  $j-1$  et  $j+1$ . La contribution à cet indice d'une orbitale moléculaire  $|\psi_k\rangle$  occupée par deux électrons est :

$$i_k = a_{j-1}(k) \overline{a_j}(k) + a_j(k) \overline{a_{j+1}}(k)$$

- En déduire quelles sont les OM à contributions liantes et celles à contributions antiliantes ou non liantes.
- En déduire l'expression de l'indice de liaison entre deux atomes consécutifs de la chaîne :

$$I = \frac{2}{\pi} \sin(k_F a)$$

- En déduire l'allure de la courbe représentative de  $I$  en fonction  $k_F$  puis celle de  $I$  en fonction de  $\varepsilon_F$ .
- Pour quel remplissage électronique la liaison est-elle la plus forte ?
- En déduire l'effet, sur la force des liaisons C-C, de l'ajout dans la chaîne de quelques atomes de Li ou de dihalogènes.

C.I.19 En supposant que ce modèle unidimensionnel simple est transposable aux métaux de transition, prédire la position approximative, au sein du bloc d, et la période des métaux ayant la plus forte énergie de cohésion.

C.I.20 Cette chaîne unidimensionnelle est-elle un conducteur de l'électricité ? Justifier. Est-ce cohérent avec l'expérience ? Sinon, expliquer la différence ?

## C.II. Système « 2D » : le graphène.

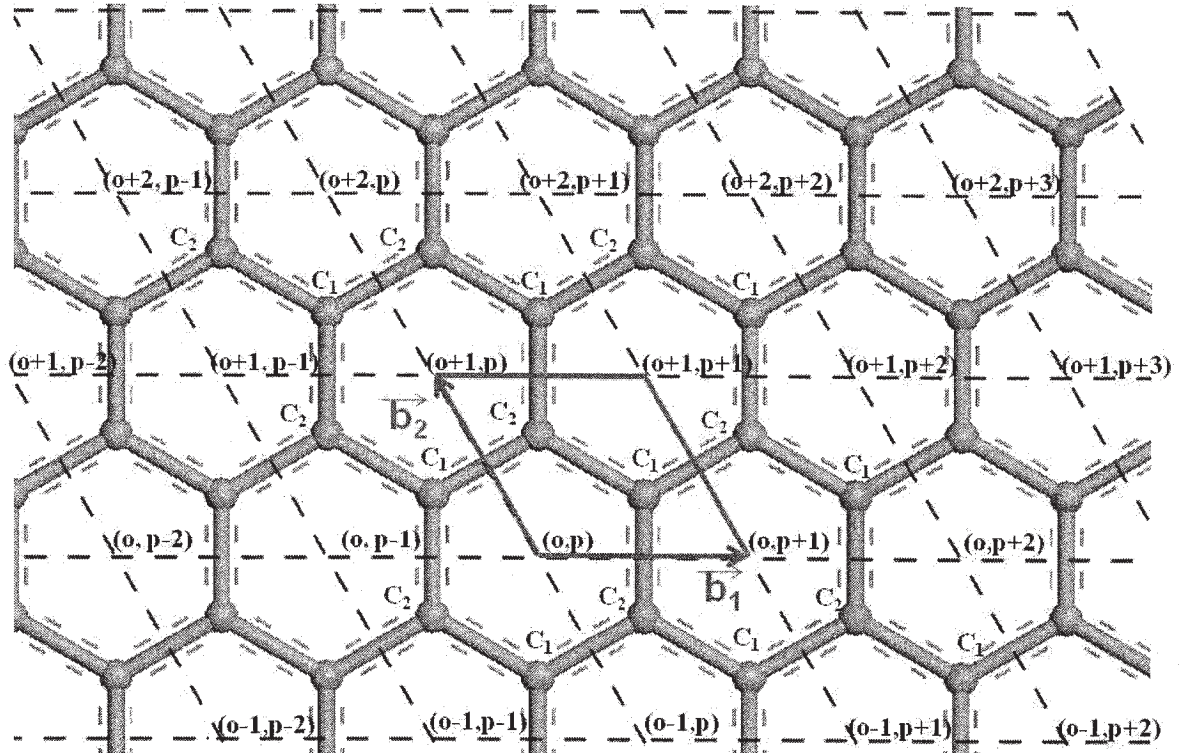
Si le graphite a été caractérisé il y a trois siècles, la préparation d'un feuillet unique de carbone, appelé graphène, n'a été réalisée qu'en 2004. Le graphène s'est imposé ces dernières années comme un système bidimensionnel possédant des propriétés exceptionnelles. En particulier, il est 200 fois plus résistant que l'acier et 6 fois plus léger. De plus, la mobilité électronique dans le graphène est 30 fois supérieure à celle observée dans le silicium ce qui laisse présager une utilisation possible en électronique. Ceci a conduit son découvreur à obtenir le prix Nobel de physique.

C.II.1 En quelle année le prix Nobel de physique a-t-il été décerné pour les travaux relatifs au graphène ? Comment furent obtenus les premiers feuillets de graphènes exfoliés à partir d'un cristal de graphite ?

C.II.2 D'où provient la dénomination *graphène* ?



La maille élémentaire du graphène, contenant deux atomes de carbone  $C_1$  et  $C_2$ , est indiquée sur la figure suivante :



L'espace est découpé en  $N \times N'$  mailles où  $N'$  est le nombre de mailles dans la direction  $\vec{b}_1$  et  $N$  le nombre de mailles dans la direction  $\vec{b}_2$ . Chaque maille est indexée par un couple d'entiers  $(o, p)$  avec  $o = 0 \dots N-1$  et  $p = 0 \dots N'-1$ . De la même manière que dans la partie précédente, on considère des conditions périodiques cycliques : la maille  $(N, p)$  correspond ainsi à la maille  $(0, p)$  et la maille  $(o, N')$  à la maille  $(o, 0)$ .

Pour faire l'étude du graphène, nous allons considérer que ses orbitales moléculaires peuvent s'écrire sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \sum_{o=0}^{N-1} \sum_{p=0}^{N'-1} a_{op}^1 |p_{op}^1\rangle + a_{op}^2 |p_{op}^2\rangle$$

où  $|p_{op}^i\rangle$  est l'orbitale atomique  $\langle 2p_z \rangle$  du carbone  $C_i$  de la maille  $(o, p)$ . Les nombres  $a$  représentent les coefficients *a priori complexes* du développement sur la base des orbitales  $\langle 2p_z \rangle$  du carbone.

C.II.3 Montrer *rapidement* en vous inspirant de la partie précédente et en utilisant les symétries  $C_N$  et  $C_{N'}$  associées à des axes de rotation bien choisis que l'on peut réécrire la fonction d'onde sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{NN'}} \sum_{o=0}^{N-1} \sum_{p=0}^{N'-1} e^{2\pi i \left( \frac{lo}{N} + \frac{mp}{N'} \right)} \left( a_1 |p_{op}^1\rangle + a_2 |p_{op}^2\rangle \right)$$

expression dans laquelle  $l$  est un entier appartenant à l'intervalle  $]-N/2, N/2]$  et  $m$  un entier appartenant à l'intervalle  $]-N'/2, N'/2]$ .

C.II.4 On note  $\vec{k}_{lm}$  le vecteur de coordonnées  $\left( k_l = \frac{2\pi l}{bN}, k_m = \frac{2\pi m}{bN'} \right)$ . Montrer que la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{NN'}} \sum_{o=0}^{N-1} \sum_{p=0}^{N'-1} e^{i(k_l o + k_m p)b} \left( a_1 |p_{op}^1\rangle + a_2 |p_{op}^2\rangle \right)$$

où  $b$  la norme commune des vecteurs de répétition  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  du graphène.

C.II.5 En utilisant la projection de l'équation de SCHRÖDINGER sur les deux orbitales  $|p_{op}^i\rangle$ , montrer que l'énergie des orbitales moléculaires s'obtient en résolvant le déterminant :

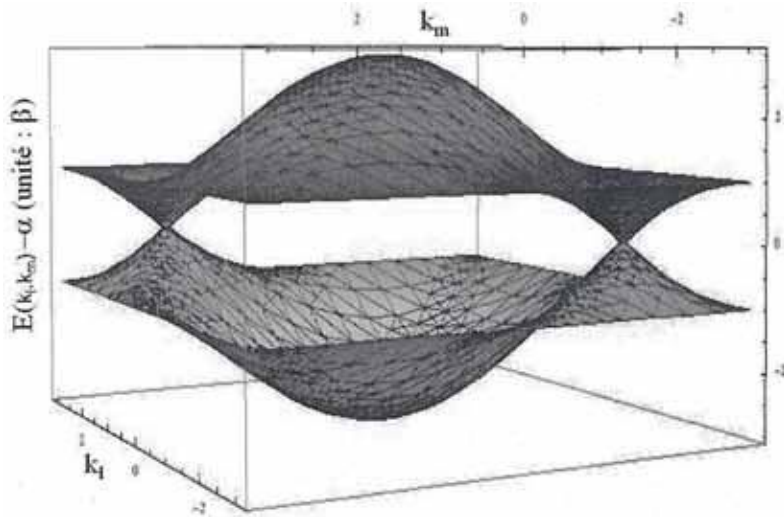
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta(1 + e^{-ik_l b} + e^{ik_m b}) \\ \beta(1 + e^{ik_l b} + e^{-ik_m b}) & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

C.II.6 En déduire que lorsque  $N$  et  $N'$  tendent vers l'infini les deux énergies possibles associées au vecteur  $\vec{k}_{lm}$  sont données par la relation suivante qui donne l'expression de deux bandes  $\pi$  du graphène :

$$E(\vec{k}_{lm}) = E(\vec{k}) = E(k_l, k_m) = \alpha \pm \beta \sqrt{3 + 2 \cos(k_l b) + 2 \cos(k_m b) + 2 \cos((k_l + k_m) b)}$$

Donnez la forme des deux orbitales moléculaires  $|\Psi^+(\vec{k})\rangle$  et  $|\Psi^-(\vec{k})\rangle$  associées. On imposera, en la justifiant, la condition :  $a_1$  est un réel positif.

On donne dans la figure suivante la représentation en trois dimensions de la quantité  $[E(k_l, k_m) - \alpha]$  :



C.II.7 Calculer les énergies  $E(\vec{k})$  aux trois points :

$$\Gamma(k_l = 0, k_m = 0)$$

$$M\left(k_l = 0, k_m = \frac{\pi}{b}\right)$$

$$K\left(k_l = \frac{2\pi}{3b}, k_m = \frac{2\pi}{3b}\right)$$

En déduire la forme des évolutions des énergies des orbitales pour aller linéairement du point  $\bar{M}\left(0, -\frac{\pi}{b}\right)$  à  $\Gamma$ , de  $\Gamma$  à  $K$  et de  $K$  à  $M$ . Tracer schématiquement l'évolution des énergies pour ces trois chemins. Que pouvez-vous dire des énergies au point  $K$  ? A quelle énergie se trouve le plus haut niveau occupé (niveau de FERMI). En déduire les propriétés de conduction électrique du graphène.

C.II.8 Donner une expression réelle des orbitales moléculaires associées aux points  $\Gamma$  et  $K$  et dessiner schématiquement sur l'annexe à rendre avec la copie (voir à la fin du sujet) leur allure sur les quelques mailles représentées.

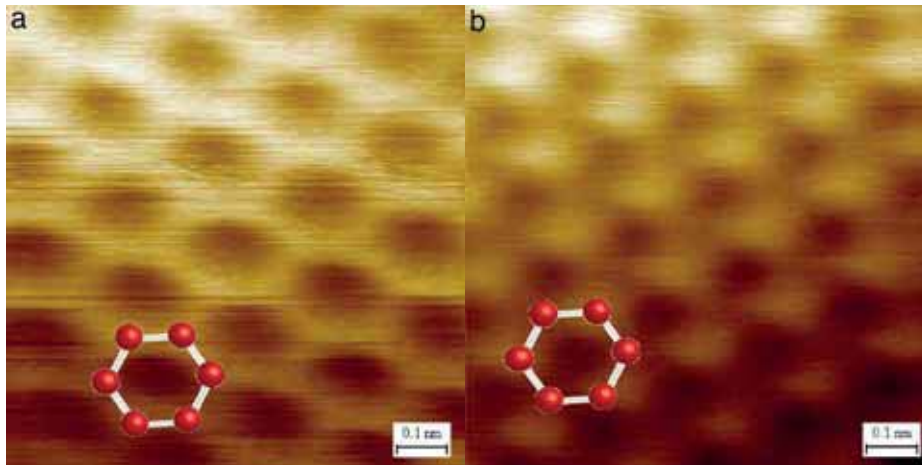
Pour le point  $K$ , on montrera qu'il est possible de trouver quatre fonctions d'onde dégénérées s'exprimant sous la forme (pour simplifier, on ne calculera pas les coefficients de normalisation  $N_1$  et  $N_2$ ) :

$$\begin{cases} |\psi_K^{++}\rangle = N_1 \sum_{o=0}^{N'-1} \sum_{p=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi}{3}(o+p)\right) (|p_{op}^1\rangle + |p_{op}^2\rangle) \\ |\psi_K^{-+}\rangle = N_2 \sum_{o=0}^{N'-1} \sum_{p=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi}{3}(o+p)\right) (|p_{op}^1\rangle - |p_{op}^2\rangle) \end{cases}$$

$$\begin{cases} |\psi_K^{+-}\rangle = N_1 \sum_{o=0}^{N'-1} \sum_{p=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi}{3}(o+p)\right) (|p_{op}^1\rangle + |p_{op}^2\rangle) \\ |\psi_K^{--}\rangle = N_2 \sum_{o=0}^{N'-1} \sum_{p=0}^{N-1} \sin\left(\frac{2\pi}{3}(o+p)\right) (|p_{op}^1\rangle - |p_{op}^2\rangle) \end{cases}$$



C.II.9 La figure suivante donne l'image STM (Scanning Tunneling Microscope ; microscope à effet tunnel) d'une surface de graphène isolé (a) et de graphite (b) :



Sachant que la microscopie STM est sensible à la densité électronique des états occupés au niveau de FERMI, expliquer à l'aide de la question précédente que, pour le graphène, le signal STM est le même pour tous les atomes de carbone.

C.II.10 Donner une explication *simple* au fait que dans le cas d'une surface de graphite l'intensité observée par STM des deux atomes de carbone d'une maille de surface soit très différente.

C.II.11 Déterminer en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  l'énergie totale  $\epsilon_{\Gamma}^{\text{graphène}}$  par maille du graphène lorsque  $N$  et  $N'$  tendent vers l'infini.

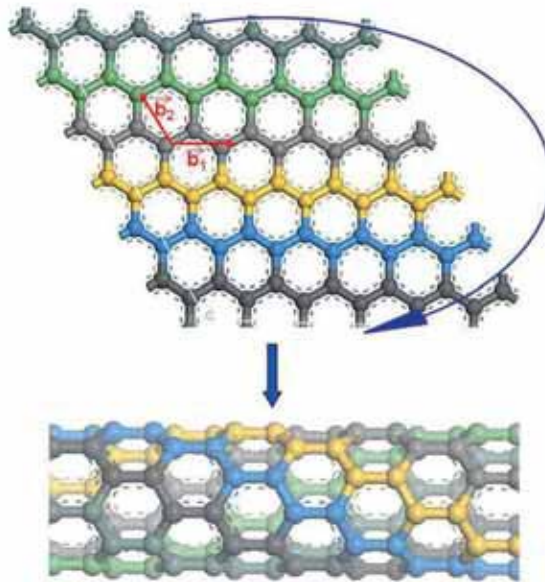
On donne la valeur de : 
$$\int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sqrt{3 + 2 \cos(x) + 2 \cos(y) + 2 \cos(x+y)} dx dy = 62,1626.$$

### C.III. Système « 3D » : les nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont des composés chimiques présents en infimes quantités dans les suies issues de la combustion de matériaux carbonés. Si leur existence a été suggérée depuis une cinquantaine d'années, ils sont devenus populaires grâce aux techniques de *Chemical Vapor Deposition* (CVD) qui permettent la préparation de tubes bien définis. Ces tubes peuvent être vus comme le repliement d'un feuillet de graphène sur lui-même. Plusieurs familles de tubes existent en fonction de ce repliement : les plus connus sont les tubes  $(N',N)$  dits de type « chaise » et les tubes  $(N',0)$  appelés « zig-zag ». Pour les tubes  $(N',N)$  les hexagones de carbone ont un côté perpendiculaire à l'axe du tube alors que dans le cas  $(N',0)$ , deux des sommets de l'hexagone pointent dans la direction de l'axe du tube.

#### *Cas des nanotubes $(N',0)$*

On peut construire un nanotube  $(N',0)$  à partir d'un feuillet de graphène, en «découpant» parallèlement au vecteur  $\bar{b}_1$  un ruban de  $N'$  mailles élémentaires selon  $\bar{b}_2$ . Ensuite le ruban est replié sur lui-même dans la direction  $\bar{b}_2$  pour former le tube  $(N',0)$  comme le précise la figure suivante :



C.III.1 Montrer que, par construction même, l'énergie de ce nanotube peut être obtenue à partir de la question C.II.6 et qu'elle est donnée par :

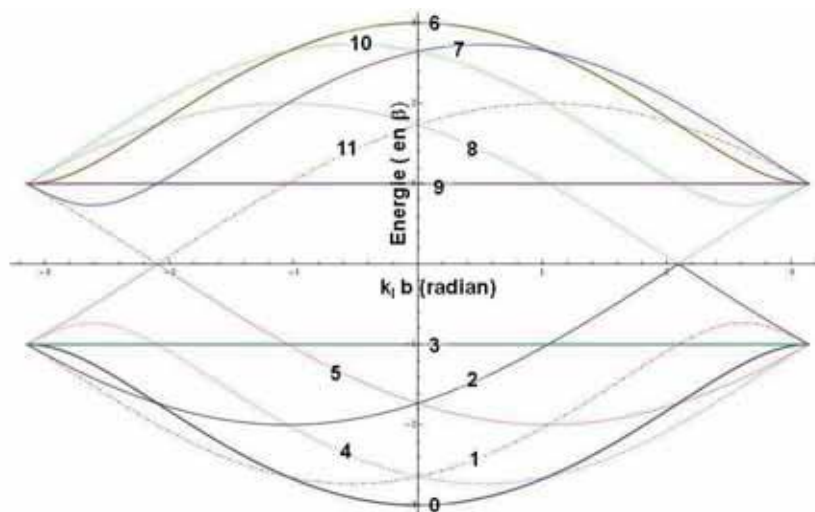
$$E(k_l, m) = \alpha \pm \beta \sqrt{3 + 2 \cos(k_l b) + 2 \cos\left(\frac{2\pi m}{N'}\right) + 2 \cos\left(k_l b + \frac{2\pi m}{N'}\right)}$$

avec  $m$  entier appartenant à  $]-N'/2, N'/2]$ .

C.III.2 Dans le cas du nanotube (6,0), donner l'expression mathématique des 12 bandes. Précisez pour ces bandes les valeurs d'énergie pour :

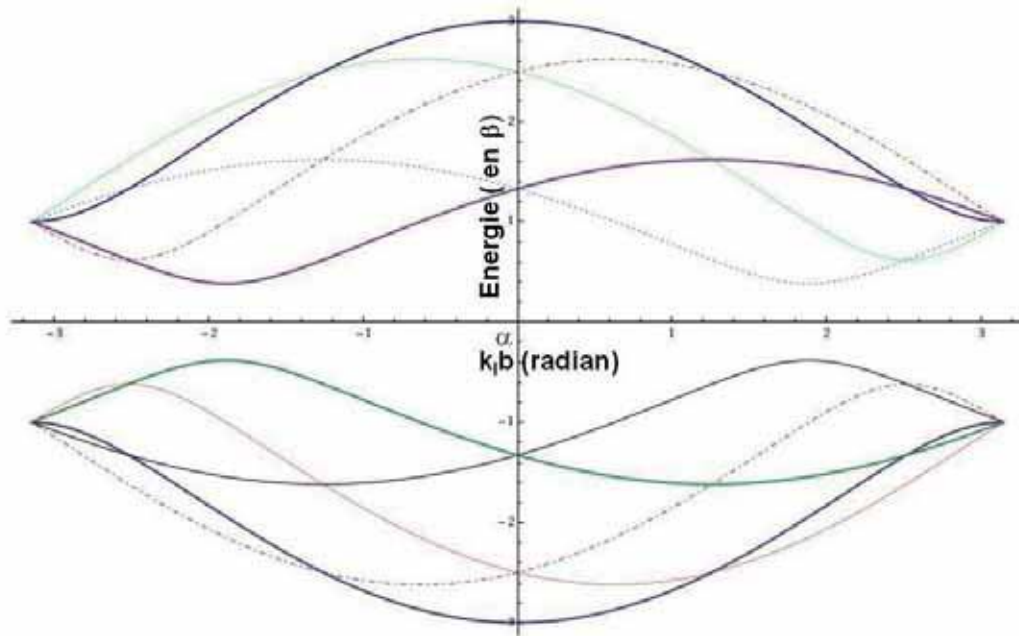
$$k_l = -\frac{\pi}{b}, -\frac{2\pi}{3b}, 0, \frac{2\pi}{3b}, \frac{\pi}{b}.$$

Identifier ces bandes à celles indiquées sur le diagramme suivant :



C.III.3 Quelle est la position du niveau de FERMI pour ce nanotube (6,0) ? Que peut-on en conclure quant à son caractère conducteur ou semi-conducteur ? En déduire sa couleur.

C.III.4 La structure de bandes du nanotube (5,0), obtenue dans le cadre des approximations de la méthode de HÜCKEL simple, est donnée sur le diagramme suivant :



- Ce nanotube est-il conducteur ?
- Déterminer la valeur de sa bande interdite (appelée aussi *gap*).
- En prenant la valeur  $|\beta| = 3 \text{ eV}$  quelles seraient la longueur d'onde maximale et la longueur d'onde minimale des photons absorbés par ce nanotube ? En déduire sa couleur attendue.

C.III.5 De nombreux nanotubes, plus larges, possèdent une structure électronique, confirmée expérimentalement, semblable à celle obtenue pour le nanotube (5,0). Cependant, le nanotube (5,0) est particulier car les mesures expérimentales montrent qu'il est conducteur : ce fait est-il cohérent avec les résultats théoriques ? Si tel n'est pas le cas, proposer une explication possible à cette différence.

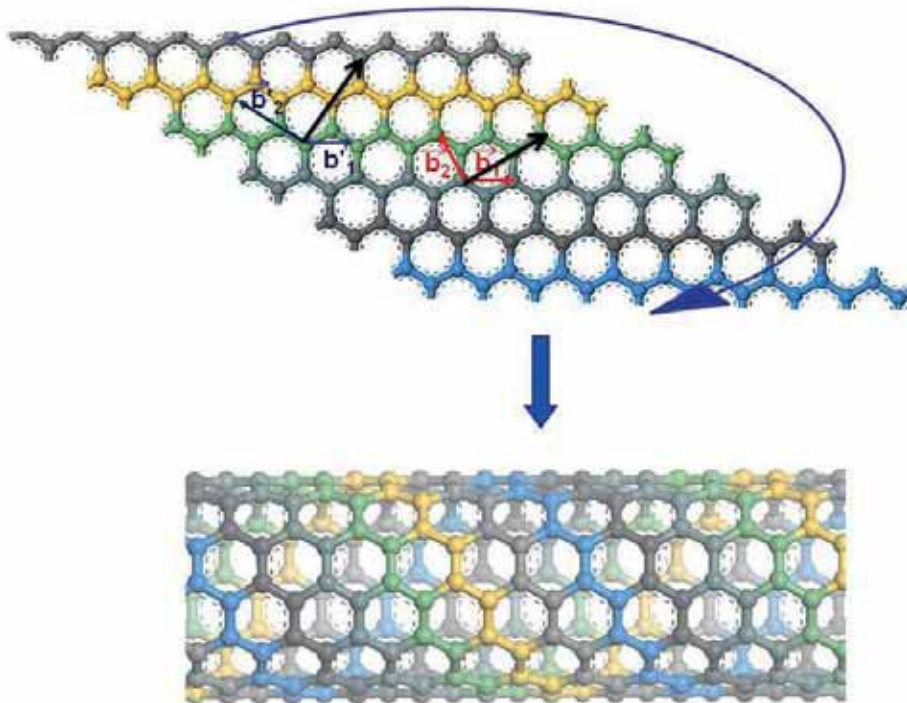
C.III.6 De façon générale, quand un nanotube  $(N',0)$  est-il conducteur ? On s'appuyera sur le fait, acquis, que la fonction  $3 + 2\cos(x) + 2\cos(y) + 2\cos(x+y)$  est positive et ne s'annule que pour  $x = y = 2\pi/3$  ou pour  $x = y = -2\pi/3$ .

*Cas des nanotubes ( $N', nN'$ )*

De manière plus générale, on peut replier le graphène dans une direction quelconque. Une famille particulièrement intéressante est générée en utilisant pour le graphène une maille élémentaire induite par les vecteurs  $(\bar{b}_1', \bar{b}_2')$  construits de la façon suivante ( $n$  étant un nombre entier quelconque) :

$$\begin{cases} \bar{b}_1' = \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2' = \bar{b}_2 - n\bar{b}_1 \end{cases}$$

On obtient alors le repliement suivant :



C.III.7 Montrer que si l'on choisit une base convenable pour que l'expression du vecteur  $\bar{k}(k_l, k_m)$  vérifie :

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{b}_1 &= k_l b \\ \vec{k} \cdot \vec{b}_2 &= k_m b \end{aligned}$$

l'expression de l'énergie des bandes du graphène peut s'écrire sous la forme :

$$E(\vec{k}) = \alpha \pm \beta \sqrt{3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{b}_1 + \vec{b}_2))}$$

En déduire, en utilisant le nouveau repère  $(\bar{b}_1', \bar{b}_2')$ , que pour un nanotube  $(N', nN')$  les énergies des bandes peuvent s'écrire sous la forme :



$$E(k'_l, m') = \alpha \pm \beta \sqrt{3 + 2 \cos(k'_l b) + 2 \cos\left(\frac{2\pi m'}{N'} + nk'_l b\right) + 2 \cos\left(\frac{2\pi m'}{N'} + (n+1)k'_l b\right)}$$

avec  $m'$  entier appartenant à  $]-N'/2, N'/2]$ .

C.III.8 En déduire que l'énergie des bandes d'un nanotube  $(N', N')$  est égale à :

$$E(k'_l, m') = \alpha \pm \beta \sqrt{3 + 2 \cos(k'_l b) + 2 \cos\left(\frac{2\pi m'}{N'} + k'_l b\right) + 2 \cos\left(\frac{2\pi m'}{N'} + 2k'_l b\right)}$$

C.III.9 Montrer alors que tous les nanotubes  $(N', N')$  sont conducteurs.

C.III.10 Montrez que tous les nanotubes  $(N', nN')$ , pour lesquels  $(N'-nN')$  est un multiple de 3, sont des conducteurs.

### *Exemple de réactivité de nanotubes*

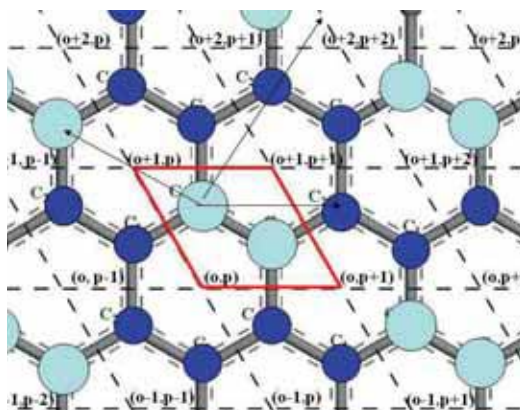
Les nanotubes de carbone peuvent réagir avec un oxydant puissant comme l'ozone. La première étape de cette réaction est une électrocyclisation semblable à la réaction de DIELS-ALDER.

C.III.11 Donnez le schéma de LEWIS de l'ozone. Quel est le groupe de symétrie de cette molécule ? Combien d'électrons de valence possède-t-elle ? Combien d'électrons possède le système  $\pi$  ?

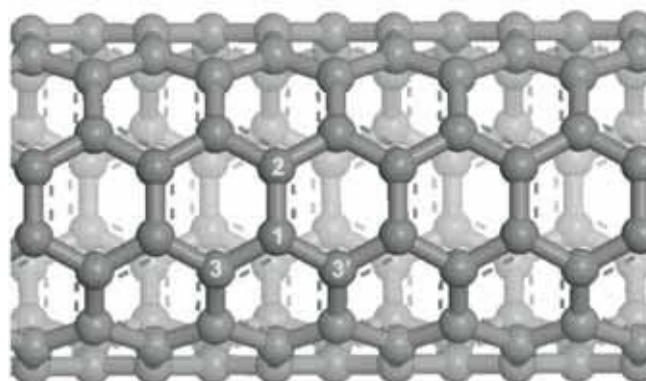
C.III.12 Représenter le mécanisme de la première étape associée à l'électroaddition de l'ozone sur un alcène.

C.III.13 La molécule d'ozone (oxydant puissant) va-t-elle prioritairement réagir par son orbitale haute occupée (HO) ou par sa basse vacante (BV) ? Donner schématiquement la forme des OM associées à son système  $\pi$  en précisant si ces OM sont occupées ou vacantes et en déduire la forme de la BV de l'ozone.

Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, pour un feuillet de graphène, la fonction d'onde au niveau de FERMİ peut être schématisée par la figure suivante :



C.III.14 En déduire la représentation schématique de l'orbitale moléculaire au niveau de Fermi d'un nanotube (5,5). On la représentera pour quelques hexagones de carbone en indiquant en particulier les atomes labélisés 1, 2, 3 et 3' dans la figure suivante :



Dans le nanotube (5,5) représenté ci-dessus, il existe deux sites distincts d'addition de l'ozone : la liaison qui lie les atomes 1 et 2 (dans un plan perpendiculaire à l'axe du nanotube) et les deux liaisons, équivalentes, entre les atomes 1-3 d'une part ou 1-3', d'autre part. Contrairement à ce que la statistique pourrait laisser penser, l'attaque de l'ozone sur le site 1-2 est favorisée.

C.III.15 En supposant que cette réaction est sous contrôle frontalière et que l'OM au niveau de FERMÍ du nanotube domine la réactivité, expliquer la régiosélectivité observée.

C.III.16 Le graphène est-il plus ou moins réactif qu'un nanotube vis-à-vis de l'ozone ? On pourra discuter en utilisant des critères électroniques et/ou mécaniques.

#### *Aromaticité comparée*

C.III.17 Donnez la règle simple permettant de prévoir le caractère aromatique d'une molécule. Le benzène, le polyacétylène, le graphène et les nanotubes vérifient-ils cette règle ?

C.III.18 Donner l'énergie totale du système  $\pi$  occupé du benzène (on pourra éventuellement utiliser les formules de la partie C.I) et en déduire l'énergie de délocalisation par atome de carbone du benzène.

C.III.19 Les énergies de délocalisation par atome de carbone pour les différents composés carbonés étudiés sont données dans le tableau suivant :

	Benzène	polyacétylène	graphène	Nanotube (6,0)
Energie de délocalisation (en unité $\beta$ )	0,333	0,2732	0,5746	0,664

- a. En supposant la valeur de  $\beta$  proche pour ces quatre composés, justifier que l'énergie de délocalisation renseigne sur la stabilité relative de ces différents composés carbonés.
- b. Cet ordre est-il surprenant ? Commenter.

**Fin de l'épreuve.**

## Tables de caractères

$C_s$	E	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	x,y	$x^2; y^2; z^2; xy$
$A''$	1	-1	z	$xz; yz$

$C_i$	E	i		
$A_g$	1	1		$x^2; y^2; z^2; xy; xz; yz$
$A_u$	1	-1	x;y;z	

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	z	$x^2; y^2; z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		xy
$B_1$	1	-1	1	-1	x	xz
$B_2$	1	-1	-1	1	y	yz

$C_N$	E	$R_{\phi} = C_N^1$	$R_{2\phi} = C_N^2$	$R_{3\phi} = C_N^3$	...	$R_{\phi} = C_N^{N-1}$		
$A$	1	1	1	1	...	1	Z, $R_z$	$x^2+y^2, z^2$
$E_1$	1	$e^{i\phi}$	$e^{i2\phi}$	$e^{i3\phi}$	...	$e^{i(N-1)\phi}$	(x, y)	(xz, yz)
$E_1^*$	1	$e^{-i\phi}$	$e^{-i2\phi}$	$e^{-i3\phi}$	...	$e^{-i(N-1)\phi}$	( $R_x, R_y$ )	
$E_2$	1	$e^{i2\phi}$	$e^{i4\phi}$	$e^{i6\phi}$	...			$(x^2-y^2, xy)$
$E_2^*$	1	$e^{-i2\phi}$	$e^{-i4\phi}$	$e^{-i6\phi}$	...			
...	...	...	...	...	...	...		
$E_l$	1	$e^{il\phi}$	$e^{i2l\phi}$	$e^{i3l\phi}$	...	$e^{i(N-1)l\phi}$		
$E_l^*$	1	$e^{-il\phi}$	$e^{-i2l\phi}$	$e^{-i3l\phi}$	...	$e^{-i(N-1)l\phi}$		
...	...	...	...	...	...	...		
$E_{(N-2)/2}$	1	$e^{i\frac{(N-2)\phi}{2}}$	$e^{2i\frac{(N-2)\phi}{2}}$	$e^{3i\frac{(N-2)\phi}{2}}$	...	$e^{i\frac{(N-1)(N-2)\phi}{2}}$		
$E_{(N-2)/2}^*$	1	$e^{-i\frac{(N-2)\phi}{2}}$	$e^{-2i\frac{(N-2)\phi}{2}}$	$e^{-3i\frac{(N-2)\phi}{2}}$	...	$e^{-i\frac{(N-1)(N-2)\phi}{2}}$		
$B$	1	-1	1	-1	...	-1		

Pour  $N$  pair,  $N$  s'identifie au nombre de mailles dans les systèmes considérés pour la partie C de ce sujet, avec alors  $\phi = 2\pi/N$ .



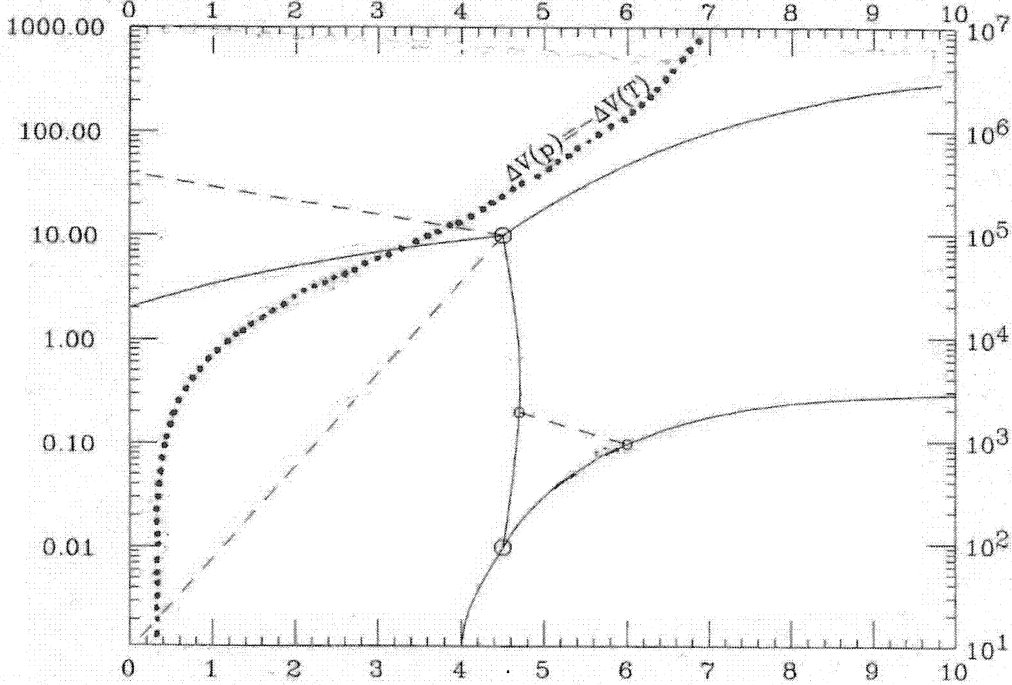
$C_{Nv}$	E	$2C_N^1$	$2C_N^2$	$2C_N^3$	...	$C_2$	$N/2$ $\sigma_v$	$N/2$ $\sigma_a$		
A1	1	1	1	1	...	1	1	1	Z	$x^2+y^2, z^2$
A2	1	1	1	1	...	1	-1	-1	$R_z$	
B1	1	-1	1	-1	...	$(-1)^N$	1	-1		
B2	1	-1	1	-1	...	$(-1)^N$	-1	1		
E1	2	$2\cos(\phi)$	$2\cos(2\phi)$	$2\cos(3\phi)$	...	-2	0	0	(x, y) ( $R_x, R_y$ )	(xz, yz)
E2	2	$2\cos(2\phi)$	$2\cos(4\phi)$	$2\cos(6\phi)$	...	2	0	0		$(x^2-y^2, xy)$
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
E1	2	$2\cos(\phi l)$	$2\cos(2\phi l)$	$2\cos(3\phi l)$	...	$2\cos(\pi l)$	0	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
E(N-2)/2	2	$2\cos((N-2)\phi/2)$	$2\cos((N-2)\phi)$	$2\cos(3(N-2)\phi/2)$	...	$2 \cdot (-1)^{(N-2)/2}$	0	0		

**Pour N pair, N s'identifie au nombre de mailles dans les systèmes considérés pour la partie C de ce sujet, avec alors  $\phi = 2\pi/N$ .**

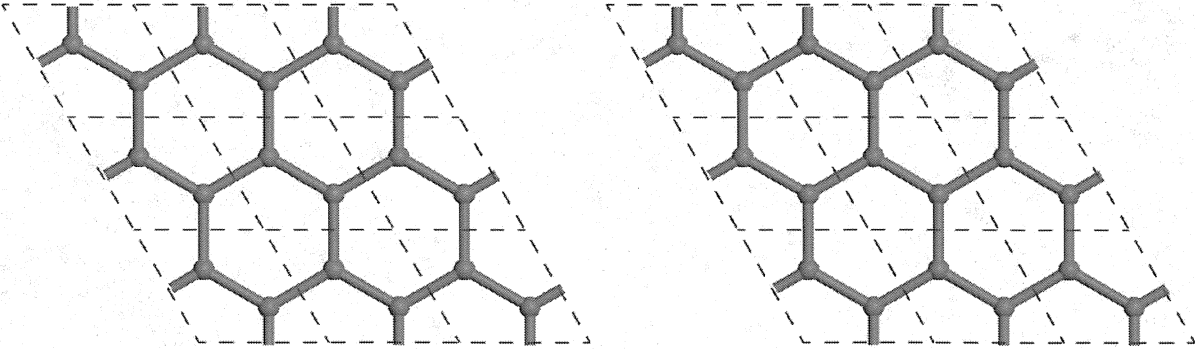
$C_{\infty v}$	E	$2C(\phi)$	$\infty\sigma_v$		
$\Sigma^+$	1	1	1	z	$x^2+y^2; z^2$
$\Sigma^-$	1	1	-1		
$\Pi$	2	$2\cos\phi$	0	(x, y)	(xz, yz)
$\Delta$	2	$2\cos 2\phi$	0		$(x^2-y^2, xy)$
$\Phi$	2	$2\cos 3\phi$	0		
.....	.....	.....	.....	.....	.....



**Annexe I à compléter et à rendre avec la copie**



**Annexe II à compléter et à rendre avec la copie**



Point  $\Gamma$

point K