

DS n°3
CRISTALLOGRAPHIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Problème n°1 : Obtention de graphène par le procédé d'exfoliation « au Scotch® »

Le *graphène* est un cristal bidimensionnel, constitué d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. En appliquant un simple morceau de Scotch® sur un cristal de graphite, les physiciens Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi, en 2004, à isoler et à observer une unique feuille de graphène. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour ces travaux. Le graphène s'est avéré être un matériau fascinant, aux propriétés électroniques exceptionnelles et donne lieu, depuis 2004, à des recherches variées à la fois en physique fondamentale et en physique appliquée.

Diagramme de phases du carbone

Le carbone solide existe sous deux variétés allotropiques aux propriétés physico-chimiques très différentes : le diamant (dur, cassant, transparent, isolant) et le graphite (mou, noir, conducteur). On donne sur la figure 1 le diagramme d'état du carbone :

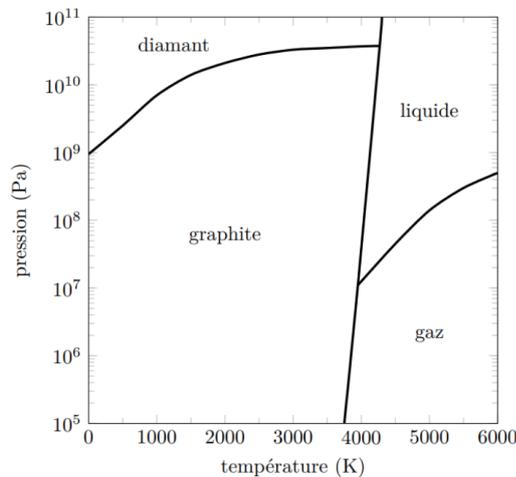


Figure 1 : diagramme de phases du carbone

- Q1.** Quelle est la forme stable du carbone à 0 °C sous 1 bar ?
- Q2.** Sous quelles pressions le graphite peut-il se transformer en diamant ? Où peut-on rencontrer de telles pressions ?
- Q3.** Comment expliquer que des diamants puissent être achetés dans des bijouteries ?

Structure cristallographique du diamant

Le diamant cristallise dans une structure cubique telle que les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées et occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

- Q4.** Dessiner la maille du diamant.
- Q5.** Quelle est la compacité de l'édifice en supposant qu'il y a tangence entre atomes les plus proches ?

Q6. La masse volumique du diamant vaut 3520 kg.m^{-3} . En déduire la distance séparant deux atomes de carbone.

Structure cristallographique du graphite et comparaison

Le graphite présente une structure en feuillets superposés. Au sein d'un même feuillet, les atomes de carbone ont une géométrie trigonale plane avec des angles de 120° et des longueurs de liaison de $d_1 = 141 \text{ pm}$. La maille hexagonale associée à la structure est représentée figure 2.

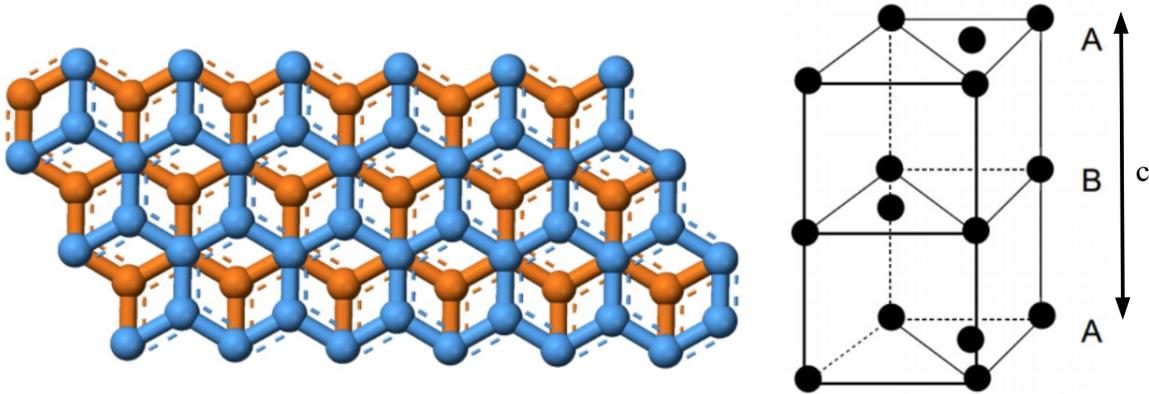


Figure 2 : à gauche, représentation schématique des feuillets du graphite vus de dessus ; à droite, maille hexagonale du graphite

Le volume de la maille hexagonale est égal à $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} d_1^2 c$ où c est la hauteur de la maille.

Q7. Déterminer le nombre d'atomes en propre par maille.

Q8. La densité du graphite étant comprise entre 2,09 et 2,23, en déduire un intervalle pour la distance entre deux feuillets.

Q9. En comparant les différentes distances entre atomes de carbone rencontrées dans cette partie, discuter la nature des liaisons C-C dans le diamant, dans les feuillets de graphite et entre les feuillets du graphite. Commenter.

Du graphite au graphène

Le graphène correspond à un unique feuillet d'atomes de carbone constituant le graphite. La figure 3 explique comment obtenir un tel feuillet à partir d'un bloc de graphite (tiré d'une mine de crayon par exemple) et d'un morceau de ruban adhésif.

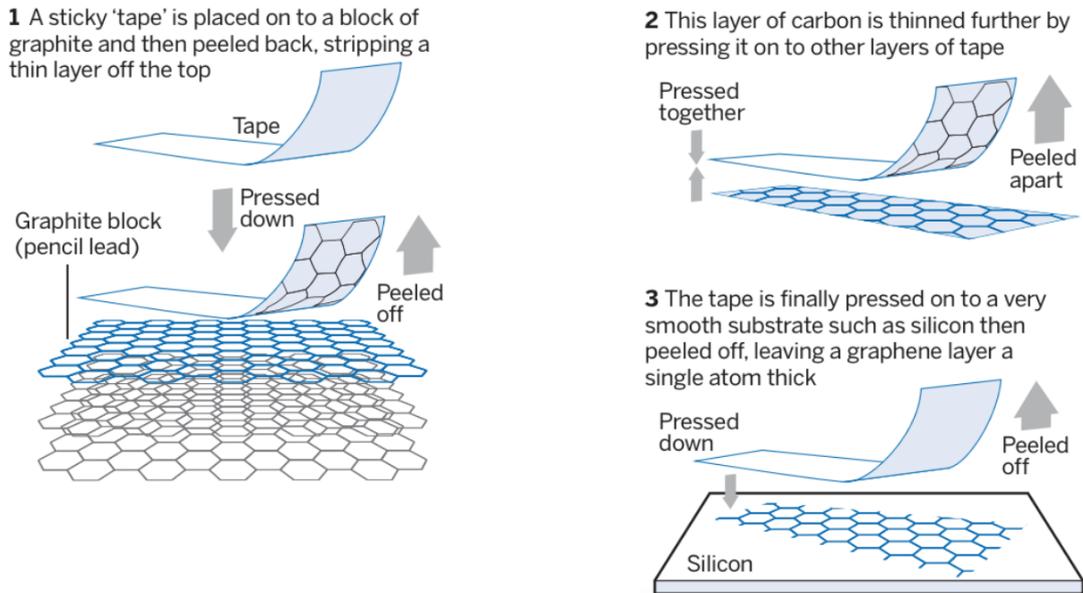


Figure 3 : illustration extraite de l'article *Faster, stronger, bendier* de Clive Cookson, publié dans *Financial Times* du 28 janvier 2013

Q10. À partir d'arguments qualitatifs uniquement, justifier la faisabilité d'un tel procédé.

Q11. Dans le domaine de la recherche, le graphène est particulièrement étudié pour ses propriétés électroniques exceptionnelles. Comment expliquer simplement les propriétés conductrices du graphène ?

Données :

Masse molaire du carbone : $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Problème n°2 : Extraction du lithium des saumures (AgroVéto A TB 2021 Partie B)

Le lithium est principalement extrait des déserts de sel présents en Amérique du Sud (Bolivie, Chili et Argentine). Des solutions aqueuses riches en lithium (0,16 % en masse), appelée saumures, sont pompées à 20 mètres de profondeur et placées dans des grands bassins d'évaporation pouvant faire 1 km de long afin de les concentrer (à environ 6 % en masse). Divers traitements vont permettre de récupérer le lithium sous forme de carbonate de lithium Li_2CO_3 . Celui-ci est ensuite transformé en chlorure de lithium LiCl , puis enfin en lithium solide par électrolyse.

Afin de comprendre le principe de l'extraction par évaporation, nous allons étudier une saumure simplifiée, constituée uniquement de chlorure de sodium et de chlorure de lithium. On considère que lors de l'évaporation, la température de la saumure est de 40 °C. On fait l'hypothèse que la valeur de la solubilité d'un solide ionique dans l'eau n'est pas affectée par la présence d'autres ions en solution.

On considère une solution de 100,0 g de saumure constituée de :

- 75,0 g d'eau
- 24,0 g de chlorure de sodium NaCl
- 1,0 g de chlorure de lithium LiCl

B1. Calculer le pourcentage massique d'élément lithium dans cette solution.

B2. Justifier qu'à 40 °C les deux solides sont totalement dissociés sous forme de leurs ions constitutifs.

On évapore progressivement l'eau de cette solution.

B3. Évaluer la masse d'eau qu'il faut évaporer afin de commencer à précipiter le chlorure de sodium.

Toujours à 40 °C, l'évaporation est menée jusqu'à ce qu'il reste 1,3 g d'eau.

B4. Calculer la masse de chlorure de sodium restant en solution, en déduire le pourcentage du chlorure de sodium initial qui a pu être retiré de la solution.

B5. Montrer que le chlorure de lithium n'a pas pu précipiter, puis calculer le pourcentage massique de l'élément lithium dans la solution finale.

En réalité les saumures sont des solutions complexes, contenant différents types d'ions, mais principalement les ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Li^+ et Cl^- .

Une telle saumure est pompée puis laissée dans différents bassins afin d'évaporer l'eau à 40 °C.

B6. Indiquer, à masse égale, lequel des quatre chlorures NaCl , KCl , MgCl_2 ou LiCl précipite en premier.

Après passage dans différents bassins, la majeure partie des ions Na^+ , K^+ et Mg^{2+} a été retirée par précipitation sous forme de chlorures. Néanmoins, la concentration en ions Mg^{2+} de l'ordre de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est encore trop élevée.

Il est donc nécessaire de réaliser un autre traitement pour éliminer les ions Mg^{2+} avant de faire précipiter les ions Li^+ , il consiste à augmenter le pH de la solution. Ce traitement est réalisé à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

B7. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Désormais la solution est uniquement riche en ion lithium. Il est ajouté du carbonate de sodium Na_2CO_3 solide afin de faire précipiter des ions lithium. Cette étape se déroule à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

B8. En comparant les solubilités des différents carbonates, expliquer en quelques lignes le principe de cette étape et l'importance du traitement précédent pour éliminer les ions magnésium. Illustrer vos propos par des équations-bilans de réaction.

Données utiles à la partie B :

Espèce chimique	Li	Na	Cl
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	6,9	23,0	35,5

Solide ionique	NaCl	LiCl	KCl	MgCl_2
Solubilité à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en g pour 100 g d'eau	36	90	40	58

Solide ionique	Na_2CO_3	Li_2CO_3	MgCO_3
Solubilité à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ en g pour 100 g d'eau	21,5	1,33	0,04

Produit de solubilité à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10^{-11,2}$

Produit ionique de l'eau à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $K_e = 10^{-14}$

Problème n°3 : Caractéristiques de l'eau d'un spa (Agro Vétô B 2017 partie A)

De nombreux particuliers possèdent des spas gonflables. Les produits d'entretien diffèrent de ceux des piscines car ils doivent être adaptés à la température plus élevée de l'eau (38°C).

Le traitement dit au brome est alors préféré à celui dit au chlore.

On se propose d'étudier dans ce problème les caractéristiques chimiques du traitement au brome de l'eau d'un spa.

Eau du spa étudié :

pH = 7,2

TAC = 15°F

volume d'eau : 1 m³

température de l'eau : 38°C

Avant de procéder à une désinfection, il est nécessaire de contrôler deux paramètres importants de l'eau : le pH et le taux d'alcalinité.

Le pH de l'eau des spas comme des piscines est assuré par les ions hydrogencarbonate HCO₃⁻.

Le taux d'alcalinité ou TAC (Titre Alcalimétrique Complet) correspond au volume en mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H₃O⁺ ; Cl⁻) à la concentration de 0,020 mol·L⁻¹ qu'il faut ajouter à 100 mL d'eau en présence d'hélianthine pour observer un changement de coloration. Il s'exprime en °F.

A1. Tracer le domaine de prédominance des espèces CO_{2(aq)} / HCO₃⁻ / CO₃²⁻.

A2. Indiquer l'espèce qui prédomine dans l'eau étudiée.

A3. Écrire la réaction de dosage mise en jeu lors de la mesure du TAC.

A4. Expliquer comment l'équivalence du dosage est repérée.

A5. Déduire de la valeur du TAC la concentration de l'espèce prédominante.

Mode d'action des produits d'entretien pH⁺ et TAC⁺

Avant de procéder à un changement de pH, il est obligatoire de fixer un TAC dans les normes. Le TAC renseigne sur la qualité de tampon de l'eau.

A6. Indiquer les deux caractéristiques d'une solution tampon.

A7. Expliquer ce qui peut faire fluctuer le pH de l'eau lors de l'utilisation prolongée d'un spa.

Les produits d'entretien appelés TAC⁺ permettent d'augmenter le TAC de l'eau. Ils se présentent sous forme d'une poudre d'hydrogencarbonate de sodium NaHCO₃ (sel considéré totalement soluble). Les notices indiquent que pour augmenter le TAC de 1°F, il faut introduire 17 g de produit par m³ d'eau.

A8. Justifier l'exactitude de cette valeur.

Dans le cas où le TAC est trop élevé, il est conseillé de débâcher le spa et d'agiter fortement l'eau en allumant le système de bullage.

A9. Expliquer comment cela permet de faire diminuer le TAC de l'eau.

Les produits d'entretien appelés pH+ permettent d'augmenter le pH de l'eau. Il existe différentes compositions, l'une d'elles est constituée de carbonate de sodium Na_2CO_3 (sel considéré totalement soluble).

Les notices indiquent qu'il faut ajouter 10 g de carbonate de sodium par m^3 d'eau pour faire augmenter le pH de 0,1 unité.

On considère une eau dont le pH vaut 6,8 et que l'on souhaite remonter à 7,2 et pour laquelle le TAC initial vaut 15°F .

A10. Calculer les concentrations des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} présentes dans l'eau.

A11. Écrire l'équation bilan de la réaction qui se produit lors de l'ajout des ions carbonate dans l'eau. Calculer sa constante thermodynamique K° et indiquer ce que l'on peut en conclure.

A12. Déterminer les concentrations des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} après l'ajout de la masse de carbonate de sodium préconisée par la notice afin de remonter le pH de 6,8 à 7,2.

A13. Calculer le pH de l'eau après l'ajout, commenter la valeur obtenue.

A14. En déduire le TAC de l'eau après l'ajout du carbonate de sodium.

Données :

Numéros atomiques

H	C	N	O
1	6	7	8

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

H	C	N	O	Na
1	12	14	16	23

Valeur de pK_a à 298 K

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
0	14	6,4	10,3

Constante d'équilibre à 298 K

$\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ $K^\circ = 3,4 \cdot 10^{-2}$
pression partielle en CO_2 dans l'atmosphère : $P_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ bar

Zone de virage de l'hélianthine :

rouge pour $\text{pH} < 3,1$ jaune pour $\text{pH} > 4,4$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$