

Durée : 3 heures

Le sujet comporte 28 questions pour un total de 70 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Le graphène [Mines PC 2022]

Le carbone graphite

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

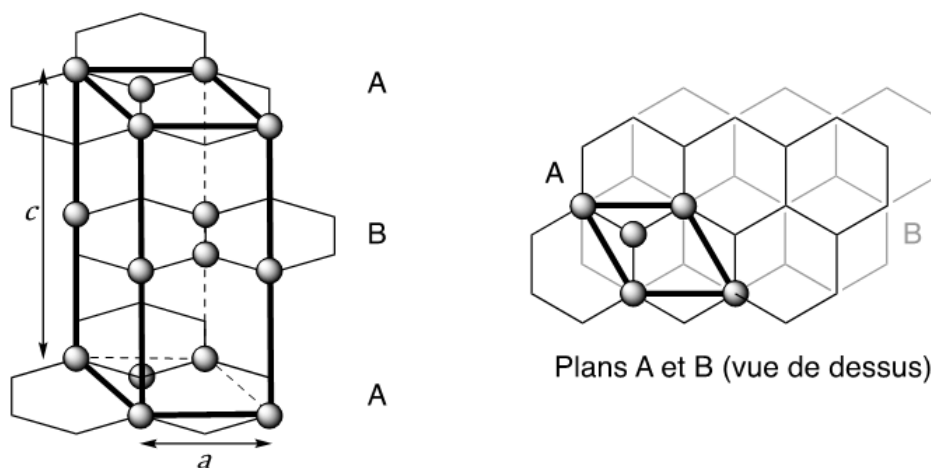


Figure 1. Structure du graphite

1. Donner le nombre d'atomes de carbone par maille (représentée en gras sur le Figure 1) ainsi que leur coordinence (les atomes n'appartenant pas à la maille n'ont pas été représentés). (3)
2. Calculer la densité d du graphite et déterminer l'expression de la compacité C en fonction de l_{C-C} , la longueur de la liaison C-C dans le graphite, et du paramètre de maille c . (10)
3. Justifier le caractère conducteur du graphite. (1)

Le carbone graphène

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

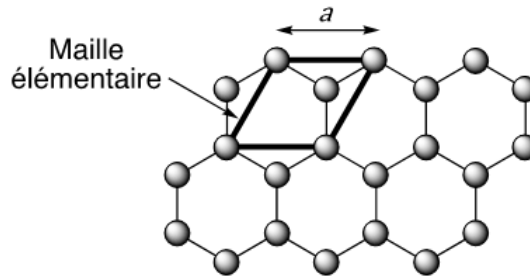


Figure 2. Structure du graphène

4. À quelle famille de cristaux appartient le graphène ? (1)
5. Déterminer le nombre d'atomes de carbone dans la maille, la coordinence du carbone dans cet environnement et les coordonnées des atomes définissant la maille. (4)
6. Calculer la densité surfacique des atomes de carbone dans une monocouche de graphène. (4)

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calcul.

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

On considèrera $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$, $\pi \approx 3$.

Annexe 2. Données numériques.

Numéros atomiques : C ($Z = 6$), Ru ($Z = 44$).

Longueur de la liaison C – C dans le graphite ou le graphène : $l_{\text{C-C}} = 0,14 \text{ nm}$.

Distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite : $d = 0,34 \text{ nm}$.

Masse volumique de l'eau à 298 K : $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

II) L'oxyde de zinc [Mines PC 2021]

L'oxyde de zinc ZnO peut se présenter sous deux formes cristallines notées (A) et (B) (figure 6) selon la pression et la température.

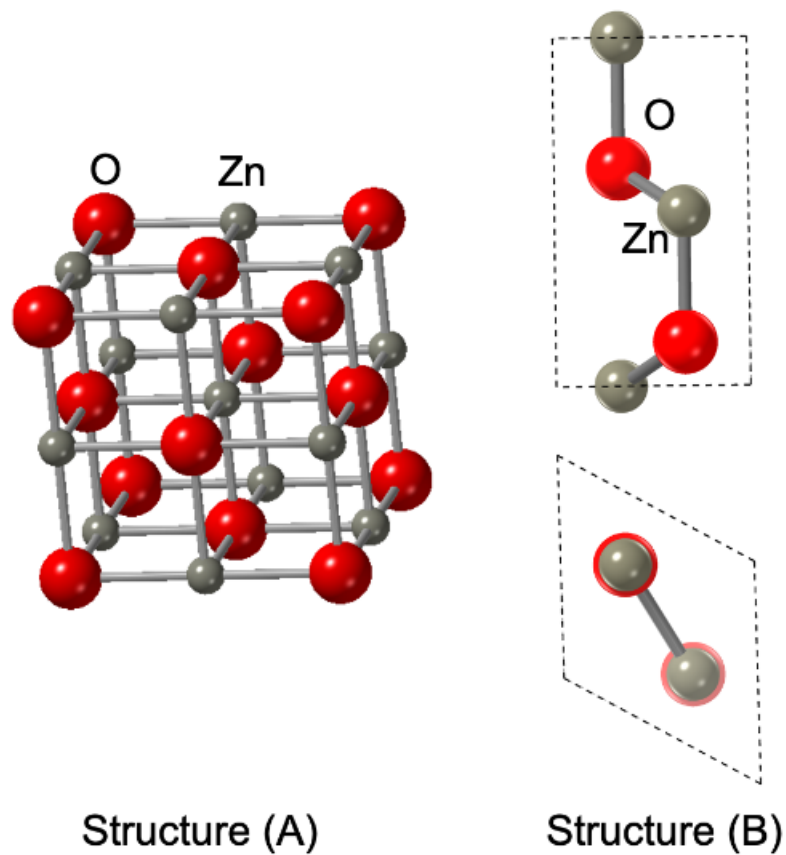


Figure 6 : Mailles des structures (A) et (B) de ZnO. La maille de la structure (B) est présentée sous deux angles différents.

7. A quel type de réseau cristallin correspond la structure (A) ? (1)
8. Sans utiliser le volume de la maille, déterminer le(s) paramètre(s) de maille de la structure (A). (2)
9. Dans quels types de polyèdre de coordination se situent les ions (cations et anions) dans la structure (A) ? (1)
10. Déterminer le nombre de cations et le nombre d'anions par maille pour la structures (A) . En déduire la compacité pour la structure (A). (4)

Données :

Masse molaire de O : $16,00 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de Zn : $65,41 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de ZnO : $\rho = 5,6 \text{ g.cm}^{-3}$

Energies des orbitales atomiques de H et O

1s (H)	2s (O)	2p (O)
-13,6 eV	-32,3 eV	-15,8 eV

Rayons ioniques

Zn ²⁺	O ²⁻
0,074 nm	0,140 nm

Volumes des mailles des structures (A) et (B) de ZnO

Structure (A)	Structure (B)
0,0784 nm ³	0,0476 nm ³

III) L'urée [Mines PC 2016]

L'urée est un composé organique de formule $(NH_2)_2CO$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C.

L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol/L en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

11. Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée. (3)
12. Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau. (1)
13. Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode. (4)
14. Expérimentalement, on mesure $\Delta_f H^\circ(uree_{(s)}) = -333,2 \text{ kJ/mol}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment. (1)

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement. La réaction de formation de l'urée s'écrit: $2 NH_{3(g)} + CO_{2(g)} = OC(NH_2)_2_{(s)} + H_2O_{(l)}$

15. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu. (2)
16. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu. (2)

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K ; 350K]. On rappelle la relation suivante entre grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ.$$

17. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K. (1)
18. Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle on a la relation : $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ (1)

Données :

- Numéros atomiques : $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{N}) = 7$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{P}) = 15$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$.
- Volume molaire dans les conditions du problème : $V_m = 24 \text{ L/mol}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_{sub}H^\circ(\text{C}_{(s)}) = 720 \text{ kJ/mol}$.
- Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_{sub}H^\circ(\text{uree}_{(s)}) = 110 \text{ kJ/mol}$.
- Enthalpies de dissociation :

Liaison	H–H	C–N	N–H	C=O	O=O	N≡N
D° (kJ/mol)	431	293	389	735	494	946

- Grandeurs de réaction à 298 K :

Molécule	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	H_2O	$\text{OC}(\text{NH}_2)_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	–46,1	–393,5	–285,8	–333,2
S_m° (J/mol/K)	192,3	213,6	69,9	104,6

Les oxydes d'azote [X PC 2018]

Les oxydes d'azote NO et NO₂ sont généralement regroupés sous le terme de NOx. Ces gaz sont notamment à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV (ultraviolet). Il se forme alors des nuages de pollution au-dessus des grandes villes. La première partie sera consacrée à la formation anthropique des oxydes d'azote NOx, puis nous étudierons la réaction entre les oxydes d'azote NOx et enfin nous aborderons la formation de l'ozone troposphérique.

1. Formation anthropique des oxydes d'azote NOx

Les oxydes d'azote NOx sont principalement formés lors de la combustion des hydrocarbures, par exemple dans les moteurs. Lorsque la température excède 1400 °C, le diazote et le dioxygène s'atomisent et se combinent pour former du monoxyde d'azote NO.

Plus la température dans le moteur est élevée, plus la production du monoxyde d'azote NO sera importante. Les hydrocarbures naturels, comme ceux présents dans le biodiesel, comportent une quantité non négligeable de composés insaturés qui ont des températures de flamme plus élevées que leurs homologues saturés. La température dans le moteur est alors plus haute, ce qui induit une plus grande production d'oxydes d'azote NOx.

Nous allons nous intéresser à l'origine de cette différence de température de flamme. Les enthalpies standard de combustion $\Delta_c H^\circ$ et de vaporisation $\Delta_{vap} H^\circ$ pour différents hydrocarbures et leurs alcènes correspondants sont données dans la Table 1.

Nombre d'atomes de carbone n	5	6	7	8
$\Delta_c H^\circ$ (alcane C _n H _{2n+2})	-3509	-4160	-4817	-5470
$\Delta_c H^\circ$ (alc-1-ène C _n H _{2n})	-3350	-4003	-4657	-5313
$\Delta_{vap} H^\circ$ (alcane C _n H _{2n+2})	26,4	31,6	36,5	41,5
$\Delta_{vap} H^\circ$ (alc-1-ène C _n H _{2n})	25,5	30,6	35,7	40,3

TABLE 1 – Enthalpies standard de combustion et de vaporisation d'alcane et d'alc-1-ènes correspondants pour des nombres croissants d'atomes de carbone. Les enthalpies sont tabulées à 298 K et exprimées en kJ.mol⁻¹. Tous les hydrocarbures sont à l'état liquide.

19. Donner l'équation de réaction de combustion complète de l'alcane C_nH_{2n+2} et celle de l'alc-1-ène C_nH_{2n}. On écrira cette équation pour un équivalent d'hydrocarbure. On rappelle que la combustion complète est la réaction entre un hydrocarbure et le dioxygène gazeux pour former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux. (2)

On notera $\Delta_c(n)$, la différence entre les enthalpies standard de combustion :

$$\Delta_c(n) = \Delta_c H^\circ(C_n H_{2n}) - \Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2}).$$

20. Calculer la différence $\Delta_c(n)$ pour les différentes valeurs de n de la Table 1. Commenter ces valeurs. (3)

21. Exprimer la différence $\Delta_c(n)$ en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison $D(C-H)$, $D(C=C)$, $D(C-C)$ et $D(H-H)$, des enthalpies standard de vaporisation de l'alc-1-ène $\Delta_{vap}H^\circ(C_nH_{2n})$ et de l'alcane $\Delta_{vap}H^\circ(C_nH_{2n+2})$ et de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_fH^\circ(H_2O_{(l)})$. (4)

22. Indiquer les interactions existant au niveau moléculaire entre les molécules d'alcane, ou entre les molécules d'alcène. Comparer les valeurs des enthalpies standard de vaporisation pour un même nombre d'atomes de carbone n et lorsque la longueur de la chaîne n augmente. Justifier les différences observées. (2)

On supposera dans la suite que les enthalpies standard de vaporisation de l'alcane et de l'alcène pour le même nombre d'atomes de carbone n sont égales.

23. Simplifier alors l'expression de la différence $\Delta_c(n)$ obtenue à la question 22 et justifier que $\Delta_c(n)$ est indépendante de n . (2)

24. Calculer la valeur numérique de la différence $\Delta_c(n)$ à partir des données fournies en Annexe. Comparer au résultat de la question 21. (2)

La température de flamme adiabatique est la température atteinte par le milieu lorsque l'on introduit un mélange stoechiométrique d'hydrocarbure et de dioxygène initialement à 298 K si la transformation se fait de manière adiabatique isobare à la pression atmosphérique approximée à 1 bar.

25. Justifier que le signe de $\Delta_c(n)$ n'est pas cohérent à priori avec le fait que la température de flamme d'un alcène est plus grande que celle de son homologue saturé. (1)

Le calcul complet de la température de flamme est donc nécessaire pour comprendre l'origine de cette différence.

26. En effectuant un bilan calorimétrique, exprimer la température de flamme de l'alcane C_nH_{2n+2} dans l'air en fonction de l'enthalpie standard de la réaction de combustion $\Delta_cH^\circ(C_nH_{2n+2})$ à 298 K, des capacités thermiques molaires des différents constituants $C_{m,i}$, supposées indépendantes de la température, et de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau $\Delta_{vap}H^\circ(H_2O)$. On rappelle que l'air est approximativement constitué de dioxygène et de diazote dans un rapport 1 : 4. (4)

27. Exprimer de même la température de flamme adiabatique pour l'alc-1-ène C_nH_{2n} . (2)

28. Comparer ces deux expressions et conclure quant à l'origine physico-chimique de la différence entre les températures de flamme. (2)