

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.

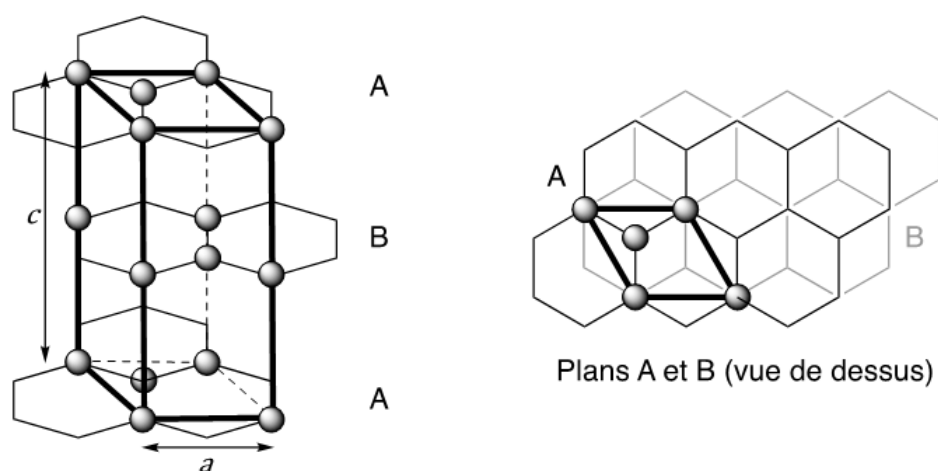


Figure 1. Structure du graphite

- 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)

Solution: Il s'agit d'une maille hexagonale compacte qui contient 8 sommets, 4 atomes du plan B sous ceux de A, 2 atomes sur les faces, 1 atome au sein du plan B soit une population :

$$p = 8 \cdot \frac{1}{8} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4.$$

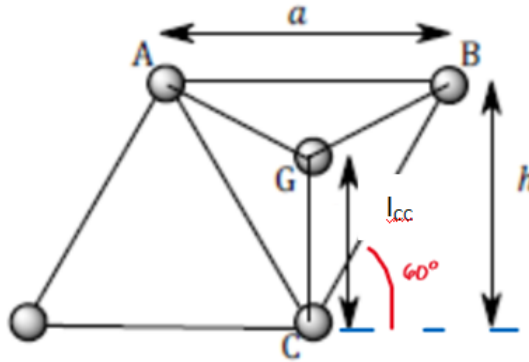
La coordinence est de 3.

- 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)

Solution: On a : $d = \frac{\rho(\text{graphite})}{\rho(\text{eau})}$, $\rho(\text{graphite}) = \frac{p \cdot M_C}{N_A \cdot V}$, $l_{C-C} = \frac{2}{3} \cdot h$

Le triangle ABC étant équilatéral, on a, de plus :



$$h = a \cdot \sin(60) = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

$$\text{On en déduit : } a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot h = l_{C-C} \cdot \sqrt{3}.$$

Le volume de la maille est obtenu en multipliant l'aire du losange par la hauteur du prisme droit, qui correspond à deux fois la distance inter-feuillets d :

$$V = A \cdot 2d = a \cdot h \cdot 2d = (l_{C-C} \cdot \sqrt{3}) \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot l_{C-C}\right) \cdot 2d = 3\sqrt{3} \cdot l_{C-C} \cdot 2d.$$

Donc :

$$\rho(\text{graphite}) = \frac{p \cdot M_C}{N_A \cdot 3\sqrt{3} \cdot l_{C-C} \cdot 2d}$$

AN: $\rho(\text{graphite}) = 2,2 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3$ soit une densité de 2,2.

Compacité :

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{p \cdot \frac{4}{3} \cdot \sigma \cdot r_C^3}{3\sqrt{3} \cdot l_{C-C} \cdot 2d}$$

$$\text{Or } r_C = \frac{l_{C-C}}{2}, a = \sqrt{3} \cdot l_{C-C} \text{ et } c = 2d.$$

$$\text{D'où } C = \frac{p \cdot \pi \cdot l_{C-C}}{18 \cdot \sqrt{3} \cdot d} = 0,15. \text{ Le système est peu compact.}$$

3. Justifier le caractère conducteur du graphite.

(1)

Solution: Dans la structure du graphite, les atomes de carbone sont trivalents donc ils ont un 4ème électron de valence non utilisé responsable de la conduction du graphite.

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).

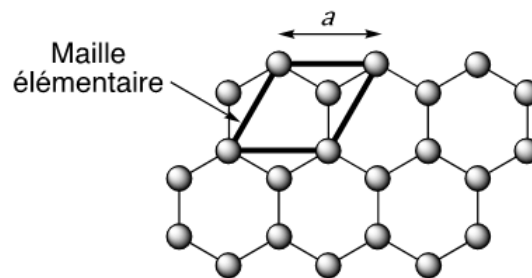


Figure 2. Structure du graphène

4. À quelle famille de cristaux appartient le graphène ?

(1)

Solution: Il s'agit d'un cristal covalent.

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)

Solution: $p = 4 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 2$.

Les atomes de carbone sont liés à 3 autres atomes de carbone équidistants de a . La coordinence vaut donc 3.

Les atomes sont en $(0,0)$; $(a,0)$; $(0,a)$ et (a,a)

6. Calculer la densité surfacique des atomes de carbone dans une monocouche de graphène.

(4)

Solution: Cela revient à définir une compacité surfacique

$$d_{surface} = \frac{p \cdot S_{atomes}}{S_{maille}}.$$

On a :

$$S_{atome} = \pi \cdot r_C^2 = \pi \cdot \left(\frac{l_{C-C}}{2}\right)^2.$$

$$S_{maille} = a \cdot h = a^2 \cdot \sqrt{3} = 3 \cdot \sqrt{3} \cdot l_{C-C}^2.$$

Finalement :

$$d_{surface} = \frac{p \cdot S_{atomes}}{S_{maille}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{l_{C-C}}{2}\right)^2}{3 \cdot \sqrt{3} \cdot l_{C-C}^2} = \frac{\pi}{6 \cdot \sqrt{3}} \simeq \frac{2}{7}.$$

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 : $l_{C-C} = 0,14 \text{ nm}$.

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

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

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.

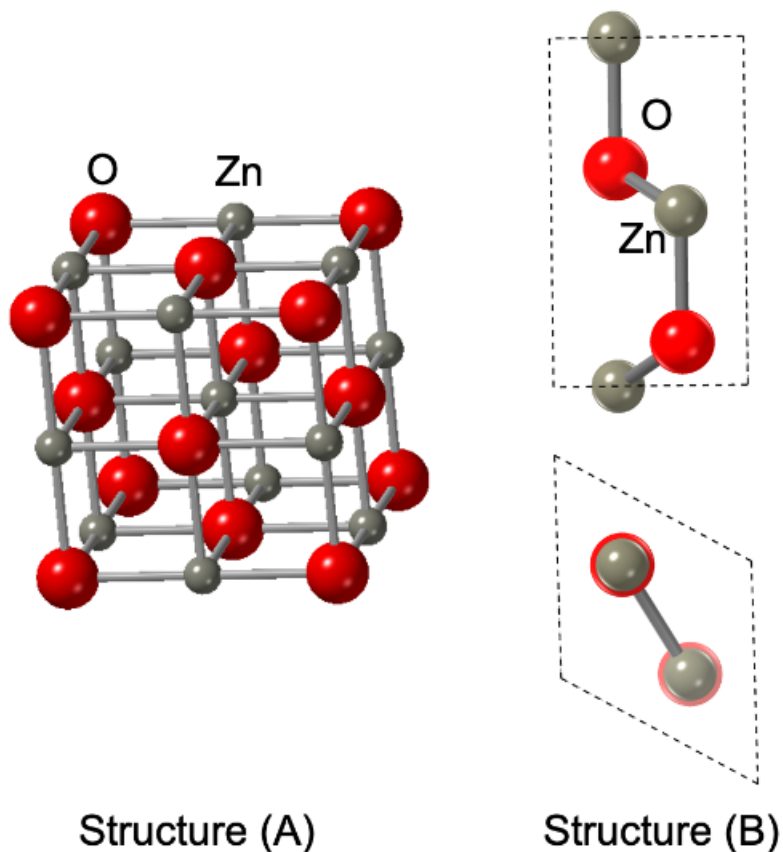


Figure 6 : Mailles des structures (A) et (B) de ZnO. La maille de la structure (B) est présentée sous deux angles différents.

7. A quel type de réseau cristallin correspond la structure (A) ? (1)

Solution: Il s'agit d'un cubique à faces centrées.

8. Sans utiliser le volume de la maille, déterminer le(s) paramètre(s) de maille de la structure (A). (2)

Solution: Il y a tangence anion-cation selon une arête :

$$r(\text{Zn}^{2+}) + r(\text{O}^{2-}) = a = 0,214 \text{ nm}.$$

9. Dans quels types de polyèdre de coordination se situent les ions (cations et anions) dans la structure (A) ?

(1)

Solution: Il s'agit de sites octaédriques.

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)

Solution: Il y a 4 anions et 4 cations par maille.

La compacité vaut :

$$C = \frac{V_{ions}}{V_{maille}} = \frac{\frac{16}{3}\pi(r(Zn^{2+})^3 + r(O^{2-})^3)}{a^3} = 0,67.$$

Données :

Masse molaire de O : 16,00 g.mol⁻¹

Masse molaire de Zn : 65,41 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]

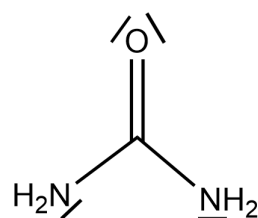
L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C.

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.

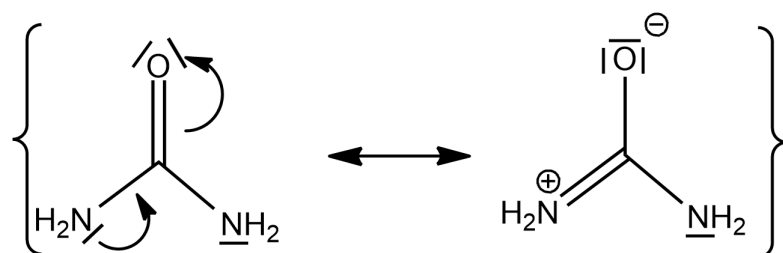
11. Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée.

(3)

Solution: La formule de Lewis de l'urée est :



Elle présente les formes mésomères suivantes :



12. Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.

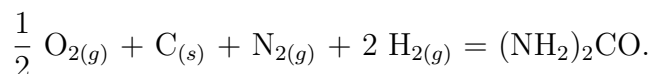
(1)

Solution: L'urée réalise des liaisons H avec l'eau.

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)

Solution: L'équation de formation de l'urée est :



Pour former l'urée, il faut donc :

- rompre la liaison du dioxygène : $\frac{1}{2}D^o(O = O)$,
- sublimer le carbone graphite : $\Delta_{sub}H^o(C_{(s)})$,
- rompre la liaison du diazote : $D^o(N \equiv N)$,
- rompre les liaisons des molécules de dihydrogène : $2D^o(H - H)$,
- créer les liaisons de l'urée : $-D^o(C = O) - 2.D^o(C - N) - 4.D^o(C - H)$.

On a donc : $\Delta_f H^o = -212 \text{ kJ/mol}$.

14. Expérimentalement, on mesure $\Delta_f H^o(uree_{(s)}) = -333,2 \text{ kJ/mol}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment. (1)

Solution: La différence observée provient de la non prise en compte des formes mésomères de l'urée.

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 $\Delta_r H^o$ à 298 K et commenter le signe obtenu. (2)

Solution: On utilise la loi de Hess pour calculer l'enthalpie standard de la réaction. On trouve : $\Delta_r H^o = -133,3 \text{ kJ/mol}$.
La réaction est donc exothermique.

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

Solution: On utilise la loi de Hess pour calculer l'entropie standard de la réaction. On trouve : $\Delta_r S^o = -423,7 \text{ J/K/mol}$.
Le désordre diminue donc au cours de la réaction.

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

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

17. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^o$ à 298 K. (1)

Solution: L'enthalpie libre standard de la réaction s'écrit :

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

L'application numérique donne à 298 K : $\Delta_r G^o = -7,0 \text{ kJ/mol}$.

18. Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle on a la relation : $\Delta_r G^o(T_i) = 0$ (1)

Solution: La température d'inversion s'écrit :

$$T_i = \frac{\Delta_r H^o}{\Delta_r S^o} ..$$

L'application numérique donne : $T_i = 314 \text{ K}$.

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 : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_{(s)}) = 720 \text{ kJ/mol}$.
- Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{uree}_{(s)}) = 110 \text{ kJ/mol}$.
- Enthalpies de dissociation :

Liaison	H–H	C–N	N–H	C=O	O=O	N≡N
$D^\circ \text{ (kJ/mol)}$	431	293	389	735	494	946

- Grandeurs de réaction à 298 K :

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

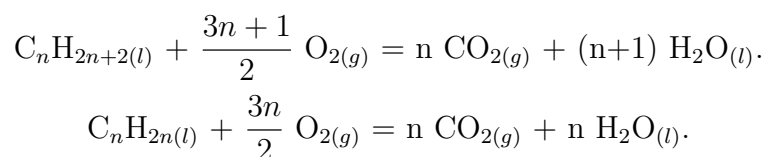
Nombre d'atomes de carbone n	5	6	7	8
$\Delta_c H^\circ$ (alcane $C_n H_{2n+2}$)	-3509	-4160	-4817	-5470
$\Delta_c H^\circ$ (alc-1-ène $C_n H_{2n}$)	-3350	-4003	-4657	-5313
$\Delta_{vap} H^\circ$ (alcane $C_n H_{2n+2}$)	26,4	31,6	36,5	41,5
$\Delta_{vap} H^\circ$ (alc-1-ène $C_n H_{2n}$)	25,5	30,6	35,7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

TABLE 1 – Enthalpies standard de combustion et de vaporisation d'alcanes 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 $C_n H_{2n+2}$ et celle de l'alc-1-ène $C_n H_{2n}$. 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)

Solution:



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

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

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

Solution:

n	5	6	7	8
$\Delta_c(n)$	159	157	160	157

La valeur de $\Delta_c(n)$ est quasiment constante.

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 $\Delta_{vap} H^o(C_n H_{2n})$ et de l'alcane $\Delta_{vap} H^o(C_n H_{2n+2})$ et de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_f H^o(H_2O_{(l)})$. (4)

Solution: En combinant les équations de réaction, on trouve, pour l'alcane :

$$\Delta_c H^o(C_n H_{2n+2}) = \Delta_{vap} H^o(C_n H_{2n+2}) + (n-1).D(C-C) + (2n+2).D(C-H) - 2n.D(C=O) - (n+1).D(H-H) + (n+1).\Delta_f H^o(H_2O_{(l)}).$$

Et pour l'alcène :

$$\Delta_c H^o(C_n H_{2n}) = \Delta_{vap} H^o(C_n H_{2n}) + (n-2).D(C-C) + D(C=C) + 2n.D(C-H) - 2n.D(C=O) - n.D(H-H) + n.\Delta_f H^o(H_2O_{(l)}).$$

D'où, en faisant la différence entre les deux :

$$\Delta_c(n) = \Delta_{vap} H^o(C_n H_{2n}) - \Delta_{vap} H^o(C_n H_{2n+2}) - D(C-C) + D(C=C) - 2.D(C-H) + D(H-H) - \Delta_f H^o(H_2O_{(l)}).$$

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)

Solution: Les interactions entre molécules d'hydrocarbure sont de type van der Waals, très majoritairement London.

Pour un même nombre d'atomes C, l'enthalpie de vaporisation d'un alcane est un peu plus élevée que celle d'un alcène ce qui est lié aux deux liaisons C-H supplémentaires dans l'alcane.

Quand le nombre d'atomes C augmente, les enthalpies de vaporisation augmentent puisque la polarisabilité augmente avec le nombre de liaisons dans la molécule.

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)

Solution: Après simplification :

$$\Delta_c(n) = -D(C-C) + D(C=C) - 2.D(C-H) + D(H-H) - \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}).$$

Les différences de liaisons formées et rompues lors de la combustion entre un alcène et un alcane sont indépendantes de n .

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)

Solution: On trouve $\Delta_c(n) = 153,8 \text{ kJ/mol}$. L'accord est très bon par rapport aux valeurs expérimentales.

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 a priori avec le fait que la température de flamme d'un alcène est plus grande que celle de son homologue saturé. (1)

Solution: On s'attend à ce que la température de flamme soit d'autant plus élevée que la combustion est exothermique. Or la combustion d'un alcène est moins exothermique ($\Delta_c(n) > 0$), donc le résultat est contre-intuitif.

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 $\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2})$ 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)

Solution: Par le raisonnement classique pour la détermination d'une température de flamme, on trouve :

$$\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2}) + (n+1)\Delta_{vap} H^\circ(H_2O) = -(T_f - T_i) \cdot [(n+1) \cdot C_m(H_2O_{(g)}) + n \cdot C_m(CO_{2(g)}) + (6n+2) \cdot C_m(N_{2(g)})].$$

D'où :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2}) + (n+1)\Delta_{vap} H^\circ(H_2O)}{(n+1) \cdot C_m(H_2O_{(g)}) + n \cdot C_m(CO_{2(g)}) + (6n+2) \cdot C_m(N_{2(g)})}$$

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

Solution: De même pour l'alcène :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n}) + n \cdot \Delta_{vap} H^\circ(H_2O)}{(n \cdot C_m(H_2O_{(g)}) + n \cdot C_m(CO_{2(g)}) + 6n \cdot C_m(N_{2(g)}))}$$

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

Solution: La différence des températures de flamme a deux origines :

- On a vaporisation d'une molécule d'eau en plus pour l'alcane.
- Il y a plus de constituants à chauffer dans le cas d'un alcane que d'un alcène.