Partie D : autour de l'élément carbone

Chimie structurale :

D-1. Structure électronique de C : Z = 6 : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Règle de Hund : sur une orbitale *(n,l)* de niveau d'énergie donné, on occupe le maximum d'états de nombres quantiques magnétiques différents, spins parallèles.

Le spin, par le moment magnétique associé, participe aux interactions magnétiques, soit avec un champ magnétique extérieur (effet Zeemann) , soit par interactions spin-spin (ferromagnétisme).

D-2. Le carbone et le silicium ont même structure électronique externe …Si est le semi-conducteur de base.

D-3. C'est la règle de l'octet ; ex : Cl dans H—Cl , O dans H—O—H entourés de 8 électrons externes.

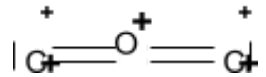
D-4. L'environnement de C est tétraédrique. Ex : CH_4 .

D-5. CO : 4 + 6 = 10 électrons de valence ↔ 5 doublets ,



La 2ème forme ne respecte pas la règle de l'octet, la 1ère rend compte de la polarité réelle bien qu' elle soit en désaccord avec l'électronégativité des éléments.

CO_2 : 2*4 + 6 = électrons de valence ↔ 7 doublets ,



D-6. L'électronégativité d'un élément est sa capacité à attirer les électrons. La différence d'électronégativité entre éléments induit la polarisation des liaisons ou la formations des ions.

D-7. CO_2 est non polaire par symétrie ; les liaisons C—O ont des polarités opposées dans les deux types de molécules.

Combustion des alcanes :

D-8. Cf cours.

D-9. C_nH_{2n+2} □ n C_{gaz} + (2n+2) H_{gaz} :

$\Delta_{at}H° = (n-1)\,\Delta_{liais}H°(\text{C—C}) + (2n+2)\,\Delta_{liais}H°(\text{C—H})$.

D-10. $C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 \rightleftharpoons n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O_{liq}$

n C_{gaz} + (2n+2) H_{gaz} + (3n+1)/2 O_2 ⟶ n $C_{graphite}$ + (n+1) H_2 + (3n+1)/2 O_2

$\Delta_rH° = \Delta_{at}H° - n\,\Delta_fH°(C_{gaz}) - (n+1)\,\Delta_{liais}H°(\text{H—H}) + n\,\Delta_fH°(CO_2) + (n+1)\,\Delta_fH°(H_2O_{liq})$.

$\Delta_rH° = (n-1)\,\Delta_{liais}H°(\text{C—C}) + (2n+2)\,\Delta_{liais}H°(\text{C—H}) - n\,\Delta_fH°(C_{gaz}) - (n+1)\,\Delta_{liais}H°(\text{H—H}) + n\,\Delta_fH°(CO_2) + (n+1)\,\Delta_fH°(H_2O_{liq})$

$= -(574\,n + 245)\ kJ.mol^{-1}$.

D-11. $E_{lib} = -\Delta_rH° > 0$; $q(n) = E_{lib} / M = (574\,n + 245) / (14\,n + 2)\ MJ.kg^{-1}$.

D-12. $q(1) = 51{,}2\ MJ.kg^{-1}$ $q(3) = 44{,}7\ MJ.kg^{-1}$ $q(4) = 43{,}8\ MJ.kg^{-1}$:

q(n) décroît légèrement.

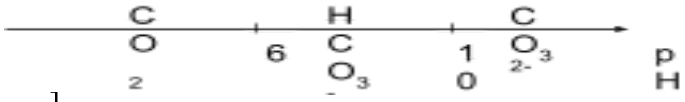
D-13. E = 4,2.(100 – 20) = 336 kJ/kg d'eau , or : $N(CO_2) = n.E / (-\Delta_rH°)$.

On obtient : CH_4 : 0,41 C_3H_8 : 0,51 C_4H_{10} : 0,53 mol de CO_2

D-14. Le méthane est le combustible au plus fort pouvoir calorifique et d'émission de CO_2 le plus faible.

Acido-basicité :

D-15.



D-16. $K_{A2} = \dfrac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$, $[HCO_3^-] = 6{,}65\ mmol.L^{-1}$ et $[H_3O^+] = 10^{-7}\ mol.L^{-1} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 6{,}65.10^{-3}\ mmol.L^{-1}$ $= 0{,}4\ mg.L^{-1}$: négligeable.

D-17. L'ion hydrogénocarbonate est acide et base, c'est un ampholyte .

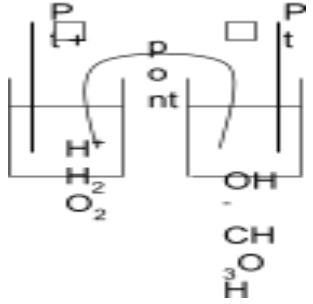
Oxydo-réduction :

D-18. $CH_3OH + 8\ OH^- \square CO_3^{2-} + 6\ H_2O + 6\ e^-$

en milieu basique.

Q = I.Δt = 3600 C

⇒ n_e = 3600 / (N_A .e) = 37,3 mmol d'électron



$\Rightarrow m_{CH3OH} = (n_e / 6) .M_{CH3OH} = 0,2$ g.

En milieu acide il y aurait formation de CO_2 , à éviter !

D-20. $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$: réduction à la cathode.

$E_2 = 1,78 - 0,06$ pH $+ 0,03 \log [H_2O_2]$

$CH_3OH + 2 H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 8 H^+ + 6 e^-$: oxydation à l'anode .

$E_1 = 0,18 - 0,08$ pH $+ 0,01 \log ([CO_3^{2-}] / [CH_3OH])$

La pile formée a un fonctionnement générateur vu que : $E_2 > E_1$.

D-21. $CH_3OH + 3 H_2O_2 \rightarrow CO_3^{2-} + 4 H_2O + 2 H^+$ en milieu acide. (a)

$CH_3OH + 3 H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 6 H_2O$ en milieu basique. (b)

La réaction consomme des ions OH^- et sera donc favorisée en milieu basique.

$$K_{(b)} = 10^{\frac{6}{0,06}(E'_2 - E'_1)}$$

avec $E'_2 = E°_2$ *(pH=14) = 0,94 V*

$E'_1 = E°_1$ *(pH=14) = - 0,94 V* $K_{(b)} = 10^{188} >> 1$