

CHIMIE

Quelques structures carbonées

Dans la composition en éléments de la surface de la Terre, l'élément carbone ne représente que 0,09 %. Cependant, il joue un rôle très important dans tous les organismes vivants, apparaissant par exemple à 18 % de la composition du corps humain (pourcentages en masse).

La très grande diversité d'assemblages possibles avec du carbone en est probablement une raison. Nous allons étudier quelques exemples d'assemblages carbonés.

Partie I - L'élément carbone

Le numéro (nombre) atomique du carbone est 6.

I.A - Donner deux isotopes naturels du carbone. Préciser leurs nombres respectifs de protons et de neutrons.

I.B - Donner la configuration électronique du carbone dans son état fondamental. Indiquer quels sont les électrons de la couche de valence.

I.C - Dans quelle colonne et dans quelle ligne du tableau périodique trouve-t-on le carbone ? (On demande les numéros).

Partie II - Carbone seul

II.A - Cristallographie.

Le carbone diamant est un cristal covalent. Décrire sa structure, ou celle d'un autre cristal covalent de votre choix.

Quels sont les types de cristaux autres que les cristaux covalents ? Citer un exemple de chaque type.

II.B - Étude de l'équilibre diamant - graphite.

On étudie l'équilibre : $\text{C}_{\text{graphite}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{diamant}}$

Les données ci-dessous sont considérées comme indépendantes de la température :

Données	$\text{C}_{\text{graphite}}$	$\text{C}_{\text{diamant}}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0	1,89
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	5,68	2,42

II.B.1) Calculer le potentiel chimique du diamant $\mu^\circ_{\text{diamant}}$ à 25°C sous 1 bar.

On donne : $\mu^\circ_{\text{graphite}} = 0$.

II.B.2) L'équilibre est-il réalisé à 25 °C sous 1 bar ? Peut-on le réaliser sous 1 bar par une modification de température ? Montrer que, quelle que soit la température, le graphite est la variété thermodynamiquement stable du carbone sous une pression de 1 bar.

II.C - Ion carbure.

Un autre assemblage utilisant uniquement le carbone est l'ion carbure C_2^{2-} .

II.C.1) Quel est le nombre (degré) d'oxydation du carbone dans l'ion carbure ?

II.C.2) Écrire la formule de Lewis de cet ion.

La réaction d'eau sur le carbure de calcium CaC_2 donne en quantités de matières égales de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et un composé (A) ne contenant que du carbone et de l'hydrogène.

II.C.3) Écrire l'équation - bilan de cette réaction.

II.C.4) De quel type de réaction s'agit-il ? Quelle est l'entité échangée ?

II.C.5) Préciser la formule de Lewis du composé (A) obtenu.

Partie III - Carbone lié à un autre élément : liaisons hétéronucléaires

III.A - Moment dipolaire d'une liaison.

Lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, le doublet de liaison peut être plus attiré par un atome que par l'autre. Il en résulte une charge partielle sur chacun des atomes de la liaison et donc un moment dipolaire.

III.A.1) On donne les longueurs des liaisons et les normes p des moments dipolaires à l'état gazeux des halogénures d'hydrogène HX ($X = F, Cl, Br, I$). On précise que les atomes F, Cl, Br, I sont placés dans cet ordre en descendant la colonne de la classification périodique.

Molécule	HF	HCl	HBr	HI
Longueur en nm	0,092	0,128	0,142	0,162
p en D	1,82	1,07	0,79	0,38

avec $1 \text{ D (debye)} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

Calculer la charge partielle de chaque atome. (On exprimera cette charge partielle en fonction de la charge élémentaire e). On donne : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

III.A.2) Donner une définition de l'électronégativité ou une relation définissant cette propriété. Décrire rapidement l'évolution de cette propriété dans la classification périodique. Quel est l'élément le plus électronégatif ? Indiquer sa position (numéro de ligne et de colonne) dans la classification périodique.

III.A.3) Dans l'échelle de Pauling l'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,1 et celle de l'iode vaut 2,5. Indiquer les signes des charges partielles sur les atomes d'halogénure d'hydrogène HX. Représenter le vecteur moment dipolaire correspondant. Commenter l'évolution dans la série de HF à HI des charges partielles obtenues à la question III.A.1.

III.B - Moment dipolaire global d'une molécule.

Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire global, par addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons.

III.B.1) Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Cette molécule est linéaire. S'agit-il d'une molécule polaire ?

III.B.2) Écrire la formule de Lewis de la molécule d'eau. La molécule d'eau est-elle linéaire ?

III.B.3) La molécule de méthanal H_2CO présente l'enchaînement suivant : HCH avec O lié au C central. Écrire sa formule de Lewis.

Cette molécule a une structure plane et les angles entre les liaisons sont voisins de 120° . Calculer le moment dipolaire du méthanal sachant que les moments dipolaires relatifs aux liaisons CH et CO valent dans cette structure 0,4 D et 2,3 D

respectivement. On donne de plus les électronégativités dans l'échelle de Pauling : 2,5 pour C et 3,5 pour O.

III.B.4) Le liquide tétrachlorométhane CCl_4 n'est pas miscible à l'eau. Donner une interprétation de ce fait expérimental sachant que la géométrie de la molécule de tétrachlorométhane CCl_4 est un tétraèdre régulier (pyramide à base triangulaire) avec C au centre et Cl sur chacun des sommets.

III.B.5) Le tétrachlorométhane est utilisé comme solvant. Sa constante diélectrique est : $\epsilon_r = 2,2$. Comparer succinctement ce solvant à l'eau (de constante diélectrique $\epsilon_r = 78$).

Partie IV - Carbone et oxygène : propriétés acido-basiques en solution aqueuse

Le dioxyde de carbone gazeux est partiellement soluble dans l'eau, sa forme solvatée étant le diacide faible H_2CO_3 .

IV.A - Généralités

IV.A.1) Donner les deux couples acide-base générés à partir du diacide faible H_2CO_3 . Écrire les équilibres correspondants.

IV.A.2) Le dioxyde de carbone est-il plus soluble dans l'eau pure, dans une solution d'acide chlorhydrique ou dans une solution d'hydroxyde de sodium (soude) ?

IV.B - Dosage de la soude carbonatée.

On dose une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium Na_2CO_3 par une solution d'acide chlorhydrique à $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (N.B. : il s'agit d'électrolytes forts).

IV.B.1) Écrire les trois réactions prépondérantes successives au cours de l'ajout de la solution acide. On les appellera respectivement **(A)**, **(B)** et **(C)**.

Le dosage est effectué en présence de phénolphthaléine et d'hélianthine. La phénolphthaléine vire du rose à l'incolore quand **(A)** et **(B)** sont terminées. L'hélianthine vire du jaune au rose quand **(A)**, **(B)** et **(C)** sont terminées. On utilise un volume $V_0 = 10,0$ mL de solution de soude carbonatée. Le virage de la phénolphthaléine est obtenu après avoir versé $V_1 = 12,8$ mL de solution titrante. Le virage de l'hélianthine est obtenu après avoir versé $V_2 = 17,1$ mL de solution titrante.

IV.B.2) Soit x la quantité d'hydroxyde de sodium par litre dans la solution à doser, y la quantité de carbonate de sodium par litre. Exprimer x et y en fonction de C_a , V_0 , V_1 et V_2 et calculer leur valeur.

IV.B.3) Quel instrument de verrerie faut-il utiliser pour minimiser l'incertitude ΔV_0 sur le volume V_0 de la solution à titrer ? Quel instrument de verrerie faut-il utiliser pour mesurer V_1 et V_2 ?

IV.B.4) Dans les conditions expérimentales utilisées, on estime : $\Delta V_0 = 0,020$ mL et $\Delta V_1 = \Delta V_2 = 0,025$ mL. On considère comme négligeable l'incertitude sur la concentration C_a de la solution titrante. Évaluer les incertitudes Δx et Δy .

Partie V - Carbone et oxygène : oxydes en phase sèche

V.A - Diagramme d'Ellingham

V.A.1) Dans le cadre de quelles approximations construit-on un diagramme d'Ellingham?

Pour le couple $\text{ZnO}_{\text{solide}}/\text{Zn}_{\text{solide}}$ et l'équation de réaction :



On donne :

$$\Delta_f G_1^\circ \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)} = -348,3 \times 10^3 + 100,5 \cdot T \text{ où } T \text{ est la température en K}$$

$$T_{\text{fusion}}(\text{Zn}) = 693 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{fusion}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{vaporisation}}(\text{Zn}) = 1180 \text{ K} ; \quad \Delta_{\text{vaporisation}}H^{\circ}(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$T_{\text{fusion}}(\text{ZnO}) = 2248 \text{ K}$$

V.A.2) Construire le diagramme d'Ellingham du zinc pour : $273 \text{ K} < T < 1773 \text{ K}$; on établira précisément les équations; une représentation schématique du diagramme lui-même suffit.

V.B - Utilisation du carbone.

Pour le couple CO/C et l'équation de réaction :



On donne :

$$\Delta_f G_2^{\circ} (\text{en J.mol}^{-1}) = -110,5 \times 10^3 - 89,5 \cdot T$$

V.B.1) Écrire l'équation de la réaction de réduction de l'oxyde de zinc par le carbone.

V.B.2) Déterminer la température d'inversion de cette réaction. Dans quel domaine de température la réaction sera-t-elle thermodynamiquement favorisée ?

Partie VI - Carbone et hydrogène : les composés organiques

La très grande diversité des composés carbonés se manifeste tout particulièrement dans le domaine des molécules organiques, c'est-à-dire des structures contenant du carbone et de l'hydrogène simultanément (avec éventuellement présence d'autres atomes).

Bon nombre de composés organiques ne sont constitués que de carbone et d'hydrogène, ou de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Pour déterminer leur composition, on utilise la méthode suivante, appelée analyse par combustion, et mise au point par Liebig.

Lorsque de tels composés sont brûlés en présence d'un excès de dioxygène, la totalité du carbone qui était présent se retrouve sous la forme de CO_2 et la totalité de l'hydrogène sous forme de H_2O .



Dans la zone 1, le perchlorate de magnésium anhydre $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (s) capte la vapeur d'eau ; dans la zone 2, l'hydroxyde de sodium capte le dioxyde de carbone. Il en résulte une augmentation de la masse des zones 1 et 2.

Un échantillon (de masse 1,250 g) du composé qui est responsable de l'odeur des clous de girofle et qui ne contient que C, H et O, est brûlé dans l'appareil schématisé ci-dessus.

La masse de la zone 1 augmente de 0,8232 g, celle de la zone 2 augmente de 3,350 g.

On donne : $M(\text{H}) = 1,008$; $M(\text{C}) = 12,01$; $M(\text{O}) = 16,00$ en g.mol^{-1}

VI.A - Déterminer la formule moléculaire de ce composé, sachant que sa masse molaire moléculaire est égale à 164 g.mol^{-1} .

VI.B - Proposer une formule de Lewis compatible (plusieurs réponses sont possibles; on jugera uniquement la cohérence des structures proposées avec le modèle de Lewis).