

Epreuve de Chimie MP Mines Ponts 2006

Le carbone

1. L'élément carbone.

1. La configuration électronique fondamentale du carbone est donnée par: $1s^2 2s^2 2p^2$.

Pour obtenir la tétravalence, il faut envisager le passage par un état excité obtenu par promotion d'un électron de la sous couche $2s$ dans la sous couche $2p$. (rqe HP: hybridation sp^3).

2. Isotope $^{12}_6C$ noyau avec 6 protons et 6 neutrons

Isotope $^{14}_6C$ noyau avec 6 protons et 8 neutrons.

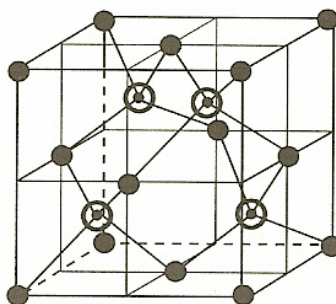
3. 2ⁱème ligne et 2ⁱème colonne du bloc p.(soit la quatorzième colonne de la classification).

4. Silicium et germanium

2. Structure du carbone solide.

5. Les fullerènes et en particulier le Buckminsterfullerène de formule C_{60} dont la structure est identique à celle d'un ballon de football, avec 12 pentagones et 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente.

6. Voir figure: structure c.f.c d'atome de carbone, avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par un atome de carbone.



7. La coordinence est le nombre de plus proches voisins d'une sphère quelconque, ces voisins étant tangents à la sphère envisagée. La coordinence vaut ici 4.

Il y a $8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes de carbone par maille.

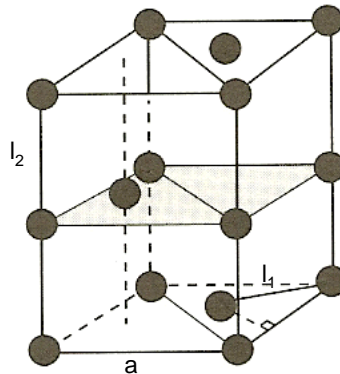
8. La structure n'est pas compacte; les atomes sont tangents sur la diagonale du cube d'arête $\frac{a}{2}$ (site tétraédrique). On a donc: $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2r$ soit $a = \frac{8r}{\sqrt{3}}$.

9. La compacité vaut donc: $C = 8 * \frac{4}{3} \pi r^3 * \frac{1}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34$.

10. La masse volumique est donnée par: $\rho = \frac{8M_C}{N_A a^3} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$;

11. Il reste 4 sites tétraédriques et surtout 4 sites octaédriques: 1 au centre du cube et $12 * \frac{1}{4}$ au milieu de chaque arête.

12. Considérons la maille élémentaire ci dessous (attention à la définition de l_1 !! il faut prendre les atomes tangents)):



Dans la maille il y a 4 atomes de carbone.

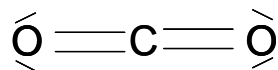
Le volume de la maille est donné par: $a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} 2l_2 = l_1^2 \frac{3\sqrt{3}}{2} 2l_2$.

On obtient donc pour la masse volumique $\rho = \frac{4M_C}{N_A l_1^2 \frac{3\sqrt{3}}{2} 2l_2}$ soit $l_2 = \frac{4M_C}{N_A l_1^2 \frac{3\sqrt{3}}{2} 2\rho}$

En introduisant la densité et en notant ρ_e la masse volumique de l'eau on obtient: $l_2 = \frac{4M_C}{N_A l_1^2 \frac{3\sqrt{3}}{2} 2\rho_e} = 0,333 \text{ nm}$ (en prenant $0,142 \cdot 10 * \sqrt{2}$).

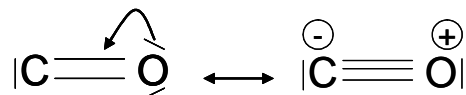
3. Les oxydes de carbone

13. Formule de Lewis du dioxyde de carbone:



de type ML_2 ; c'est une molécule linéaire.

14. Formule de Lewis du monoxyde de carbone:



Dans le premier mésomère, le carbone ne respecte pas la règle de l'octet; le second mésomère a donc un poids plus important. La réalité est plus proche de la formule dichargée qui n'est pas par contre en accord avec les électronégativités du carbone et de l'oxygène.

15. La réaction s'écrit: $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

16. La constante d'équilibre est: $K = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2(aq)]}$

17. La réaction est faiblement avancée; le dioxyde de carbone est un acide faible; on néglige l'autoprotolyse de l'eau. On a: $[HCO_3^-] = [H_3O^+]$ et $[CO_2(aq)] = 10^{-2} mol.L^{-1}$.

D'où: $[H_3O^+]^2 = 10^{-2} * K$ et donc pH voisin de 4.

18. Dans l'approximation d'Ellingham on suppose pour la réaction étudiée que les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont constantes sur un intervalle de température où il n'y a pas de changement d'état.

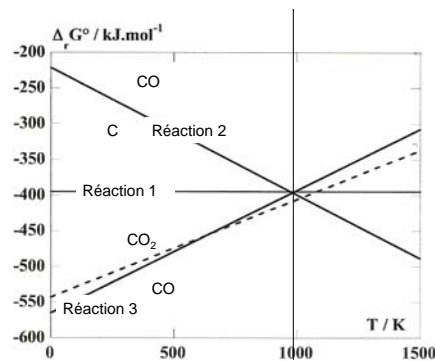
19. Dans le diagramme d'Ellingham les droites sont de pente $-\Delta_r S^0$.

Réaction 1: $\Delta_r \nu_{gaz} = 0$ donc le $\Delta_r S^0$ est voisin de zéro: c'est la courbe B.

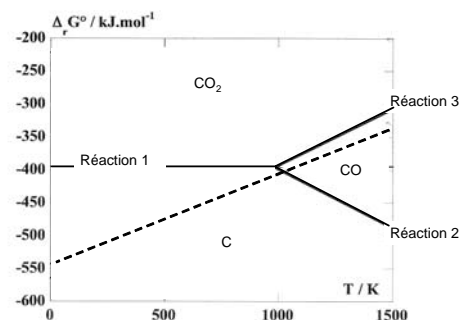
Réaction 2: $\Delta_r \nu_{gaz} = +1$ donc le $\Delta_r S^0$ est positif: c'est la courbe A.

Réaction 3: $\Delta_r \nu_{gaz} = -1$ donc le $\Delta_r S^0$ est négatif: c'est la courbe C.

20. Si on place les domaines de prédominance sur le diagramme on constate que, pour $T < 1000K$ (980K) les domaines de CO oxydant du couple CO/C et de CO réducteur du couple CO₂/CO sont disjoints. Le monoxyde de carbone n'est pas stable en dessous de cette température, il se dismute.

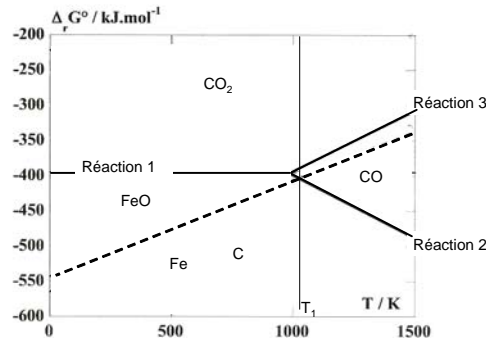


21. Le diagramme se simplifie de la façon suivante:



22. Degré d'oxydation: FeO : +2; Fe_2O_3 : +3; Fe_3O_4 : $+\frac{8}{3}$ (mélange de +2 et +3).

23.



La lecture du diagramme montre que FeO et C n'ont un domaine d'existence disjoint que pour $T > T_1$. L'élaboration du fer à partir de l'oxyde de fer en utilisant le carbone n'est donc possible que si $T > T_1$.

24. Un acier.

4. Un exemple de carbure: le carbure de silicium SiC

25. Par la loi de Hess: $\Delta_r H^0 = 630 kJ.mol^{-1}$.

La réaction est endothermique donc d'après la loi de Van t'Hoff, une élévation de température est favorable à la formation du carbure de silicium.

26. On a: $\Delta_r S^0 = 360 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

La réaction se fait avec augmentation du nombre de mole de gaz donc $\Delta_r S^0 > 0$.

27. Dans l'approximation d'Ellingham on a pour la réaction: $\Delta_r G^0 = 630 - 0,360T$. La température d'inversion est donc: $T_i = \frac{630}{0,360} = 1750K$.

28. AB/AB devient 2H, c'est l'hexagonal compact.
ABC/ABC devient 3C, c'est le cubique à face centrée