

1. STRUCTURE ELECTRONIQUE DU CARBONE ET DE QUELQUES COMPOSES DE CARBONE

1.1. Quels sont :

- * le numéro atomique Z du carbone ?
- * la masse atomique du carbone ? Y a-t-il lieu de distinguer les diverses variétés de carbone ?

Comment en déduirez-vous la masse d'un atome de carbone ?

Quelles hypothèses ou grandeurs supplémentaires faudrait-il vous donner pour le calcul ? (qui n'est pas demandé).

1.2. Quels sont :

- * l'état électronique fondamental du carbone ?
- * les valences possibles du carbone dans ses composés ? Expliquez.

A partir de quel type de liaison se forme la molécule CH_4 ? La molécule C_2H_4 ? Pouvez vous donner l'ordre de grandeur des distances C-H, des angles $\overset{\wedge}{\text{HCH}}$, de l'énergie de liaison C-H dans ces deux molécules ? Donnez la structure spatiale de ces deux molécules.

Le composé CH_2 existe-t-il ? Si oui, quelle(s) est (sont) sa (ses) structure(s) électronique(s) possible(s) ? Le composé est-il réactif ? inactif ?

1.3. Calculer l'enthalpie libre standard de formation du carbone diamant.

Calculer l'enthalpie libre standard de formation du carbone graphite.

En déduire l'espèce la plus stable de ces deux variétés de carbone à 298 K.

Ces deux variétés (diamant et graphite) peuvent-elles à cette température coexister en équilibre ?

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
C diamant	1,9	2,427
C graphite	0,0	5,696

2. DIAGRAMME POTENTIEL-pH SIMPLIFIE DU FER

2.1. Calculer les pH de précipitation des hydroxydes de fer en solution aqueuse à 10^{-1} mol.l⁻¹.

Données : $pK_1=15$, $pK_2=37$ pour les hydroxydes ferreux et ferrique respectivement.

2.2. Etude du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

On augmente progressivement le pH d'une solution acide pour laquelle : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$ mol.l⁻¹.

Quelles sont les expressions donnant les variations du potentiel rédox du couple Fer(III)/Fer(II) en fonction du pH ?

2.3. Même question pour le couple Fe^{2+}/Fe (on part d'une solution acide à 10^{-1} mol.l⁻¹ en ions Fe^{2+}).

2.4. En déduire le tracé du diagramme E-pH de ces couples du fer pour des concentrations de 10^{-1} mol.l⁻¹.

2.5. En déduire après explications si le fer est attaqué par un hydracide dilué.

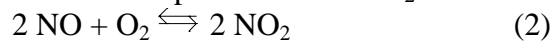
3. PRODUCTION ET PROPRIETES DE L'ACIDE NITRIQUE

3.1. Quelle est l'hypothèse, dite d'Ellingham, qui permet d'écrire la relation linéaire : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$?

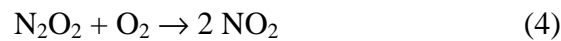
3.2. Les équilibres en phase gazeuse conduisant de l'ammoniac à l'acide nitrique sont les suivants :



Le mécanisme proposé pour la réaction de production de NO_2



est le suivant :



L'étape (4) étant cinétiquement prédominante.

3.2.1. Quelle est la phase finale (l'étape finale) de production de l'acide nitrique ? Ecrire la réaction correspondante et en donner les conditions physiques de réalisation.

3.2.2. Pour quelle raison la réaction (2) a une très faible probabilité de se produire en une seule étape ?

3.2.3. A partir des données suivantes :

	$\Delta_r H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
NH_3	-45,9	192,7
NO	90,3	210,7
O_2		205,0
H_2O (gaz)	-241,8	188,7
NO_2	33,2	240,0
N_2O_4	9,2	304,3

et de rappels de cours, donner les conditions physiques et les catalyseurs favorisant les réactions 1 et 2.

Quelle autre réaction que (1) peut se produire à partir de NH_3 et O_2 ? Comment la défavorise-t-on ?

3.2.4. Sachant que (4) est la réaction imaginée imposant la vitesse de l'ensemble : $v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

Calculer v à partir de $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ et des constantes de vitesse k_4 , k_3 et k_{-3} .

Quel est l'ordre global de cette réaction et ses ordres partiels ?