

PARTIE A

**CARBONE, OXYDES DE CARBONE ET CARBONATES**

*Toutes les données utiles se trouvent en annexe en fin de texte.*

**I. Structure du graphite.**

Le graphite présente une structure cristalline hexagonale feuilletée.

I.1. Représenter l'arrangement des atomes dans un feuillet.

I.2. La longueur de liaison carbone-carbone dans un feuillet vaut  $d_1 = 0,142$  nm.  
Justifier cette valeur à l'aide des données.

I.3. Représenter une maille élémentaire du graphite de multiplicité égale à 4.  
Calculer la distance  $d_2$  entre deux feuillets voisins.

I.4.

I.4.1. Quelle nature de liaison peut-on proposer entre les feuillets du graphite ?

I.4.2. Pourquoi la poudre de graphite est-elle utilisée comme lubrifiant ?

I.4.3. Le graphite est-il conducteur de l'électricité ?  
Justifier.

I.4.4. Dans quelles conditions peut-on réaliser la transformation  $C_{\text{graphite}} \rightarrow C_{\text{diamant}}$  ?  
Quel est son intérêt ?

I.5. Outre les structures diamant et graphite, sous quelles autres formes solides le carbone peut-il se présenter ?

**II. Oxydation du graphite par le dioxygène.**

- Tous les gaz sont supposés parfaits.
- On se place dans l'approximation d'Ellingham ; on notera  $K_i^0$  les différentes constantes d'équilibre.

Soit les trois réactions d'oxydation suivantes **mettant en jeu une mole de dioxygène** :

(1) oxydation du carbone graphite en dioxyde de carbone gazeux ;

(2) oxydation du carbone graphite en monoxyde de carbone gazeux ;

(3) oxydation du monoxyde de carbone gazeux en dioxyde de carbone gazeux.

On donne en annexe (fig. 1, page 11) les tracés des variations des enthalpies libres standard  $\Delta_r G_i^0(T)$  de ces trois réactions avec la température  $T$  ( $500 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}$ ).

II.1.

II.1.1. Donner les équations-bilan de ces trois réactions.

II.1.2. Définir une grandeur de réaction et une grandeur standard de réaction.

II.1.3. Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?

II.2.

II.2.1. Identifier chacun des trois tracés (a), (b) et (c) du diagramme en expliquant clairement le raisonnement. Toute remarque est la bienvenue...

II.2.2. Montrer que, dans le domaine de température étudié, chacune de ces trois réactions est quantitative.

II.3.

II.3.1. Donner l'équation-bilan de la réaction (4) de dismutation du monoxyde de carbone (écrite pour 2 moles de CO).

II.3.2. Calculer sa température d'inversion  $T_{i4}$ .

II.3.3. Calculer la température  $T'$  telle que  $K_4^0(T') = 0,6$ .

II.4. Sous une pression totale  $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ , et à température constante  $T$ , on met en présence 1 mole de graphite et  $x$  mole de dioxygène gazeux.

II.4.1. On fixe  $T = T_1 = 500 \text{ K}$ .

Étudier et tracer, sur un même diagramme, l'évolution, en fonction de  $x$ , des quantités de matière de chacun des constituants à l'équilibre :  $n(\text{C})_{\text{eq}}$ ,  $n(\text{CO})_{\text{eq}}$ ,  $n(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$  et  $n(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ .

II.4.2. Même question que ci-dessus lorsque l'on fixe  $T = T_2 = 2000 \text{ K}$ .

II.4.3. Enfin, on se place à la température constante  $T'$  calculée en II.3.3.

On donne, en annexe (fig. 2, page 11), les tracés des évolutions, en fonction de  $x$ , des quantités de matière des différents constituants à l'équilibre.

II.4.3.1. Identifier chacun des tracés.

II.4.3.2. Calculer numériquement les quantités de matière  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $x_1$  et  $x_2$ .

### III. Diagramme E-pH du fer en l'absence puis en présence de carbonates (à 293 K).

*Première partie : Étude du diagramme E-pH simplifié du fer en l'absence de carbonates.*

On donne en annexe (fig. 3, page 12) l'allure du diagramme E-pH du fer ainsi que les coordonnées de trois points.

- Espèces considérées pour le tracé :

- espèces dissoutes  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ ;
- espèces solides  $\text{Fe}_s$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$ .

- Condition de tracé : en l'absence de phase solide,

$$[\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}] = c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

III.1. Indiquer les espèces prédominantes (ou stables) dans chacun des domaines du diagramme.

III.2.

III.2.1. Calculer, à  $T = 293 \text{ K}$ , le coefficient de Nernst  $\frac{RT}{F} \text{Ln}10$ .

III.2.2. Calculer les potentiels standard d'oxydo-réduction :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_1^0 \quad \text{et} \quad E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{solide}}) = E_2^0.$$

III.3. Calculer les produits de solubilité :  $K_{S1}$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{solide}}$  et  $K_{S2}$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{solide}}$ .

III.4. Définir les termes : domaine de prédominance, domaine d'existence, domaines de corrosion, d'immunité, de passivation.

Quelle différence y a-t-il entre « passivation » et « passivité » ?

*Deuxième partie : Tracé du diagramme E-pH du fer en présence d'une solution S contenant des carbonates dissous et de pH variable.*

La solution, notée S, a une teneur en « carbone dissous » considérée comme constante sur tout le diagramme :  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = C_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Espèces considérées :  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_s$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2s}$ ,  $\text{FeCO}_{3s}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_{3s}$ .

La condition du tracé du diagramme est la même que précédemment : en l'absence de phase solide,  $[\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}] = c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

III.5. Préciser, selon le pH, les espèces prédominantes du carbone dissous dans S.

III.6. Exprimer la solubilité  $s_1$  de l'hydroxyde de fer (II) dans S en fonction de la concentration en ions hydronium  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

Tracer la courbe  $\log s_1 = f(\text{pH})$ .

Échelle imposée : 1 cm par unité sur chacun des deux axes.

III.7.

III.7.1. Exprimer la solubilité  $s_2$  du carbonate de fer (II) dans  $S$  en fonction de la concentration en ions hydronium  $h = [H_3O^+]$ .

III.7.2. En considérant que le carbone dissous se trouve uniquement sous sa forme prédominante, calculer  $\log s_2 = f(\text{pH})$  dans chacun des trois domaines envisagés.

III.7.3. Tracer, sur le diagramme précédent, la courbe  $\log s_2 = f(\text{pH})$ .

III.8. Montrer que l'hydroxyde de fer (II) et le carbonate de fer (II) solides ne peuvent coexister dans  $S$  que pour un seul pH noté  $\alpha$  que l'on déterminera.

III.9.

III.9.1. Déterminer sur un axe de pH les domaines de  $Fe_{aq}^{2+}$ ,  $Fe(OH)_{2s}$ ,  $FeCO_{3s}$ .  
On demande de préciser clairement les arguments utilisés.

III.9.2. On dispose d'une solution  $S'$  de  $\text{pH} = 9$  contenant du carbonate de fer (II) à laquelle on ajoute lentement de la soude concentrée tout en maintenant une agitation suffisante.

Tracer qualitativement l'évolution du pH de la solution en fonction de la quantité de soude ajoutée.

III.10. Tracer le diagramme E-pH du fer en présence de carbonates en expliquant le tracé de chacune des frontières.

Porter dans chaque domaine, le nom de l'espèce prépondérante.

*Échelle imposée* : 1 cm pour 0,1 V et 1 unité de pH.

III.11. On suppose que le système caractérisé par  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  représente des eaux souterraines naturelles.

Le diagramme E-pH précédent permet de prévoir la composition de ces eaux suivant le mode de captage. Le pH sera pris égal à 6,0.

III.11.1. L'eau est captée à faible profondeur et sa teneur en dioxygène correspond à  $p(O_2) = 10^{-3} \text{ bar}$ .

Quel est le minéral de fer présent dans cette zone ? Quelle est la teneur en fer (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de l'eau ainsi captée ?

III.11.2. L'eau est captée via un puits profond s'ouvrant sur un terrain de sidérite ( $FeCO_3$ ).

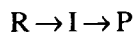
Donner sa teneur en fer et indiquer la nature des différentes espèces en solution.

Que se produit-il lorsque cette eau arrive en surface ?

PARTIE B

I. Généralités sur la réactivité.

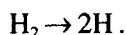
- I.1. Qu'appelle-t-on profil de réaction ? Préciser et définir brièvement les grandeurs portées sur les axes.  
I.2. Donner l'allure du profil correspondant à la réaction générale :



où R représente le(s) réactif(s), P le(s) produit(s) et I un intermédiaire. Quels en sont les points particuliers ?

- I.3. Quelles sont les formes de l'énergie négligées dans le profil de réaction ?  
I.4. *Dissociation du dihydrogène.*

- I.4.1. Donner l'allure du profil de la réaction :



- I.4.2. Donner, sans démonstration, l'expression du nombre d'onde  $\sigma_H$  de la vibration de la molécule  $H_2$ , dans le cas de l'approximation harmonique, en fonction de la masse  $m_H$  des noyaux et de la constante de force  $k$  de la liaison.

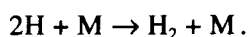
Sachant que le nombre d'onde de vibration de  $H_2$  est de  $4\,395\text{ cm}^{-1}$ , calculer sa valeur  $\sigma_D$  dans le cas du dideutérium  $^2H_2$ . (On supposera que la constante de force est la même que dans le dihydrogène.)

- I.4.3. L'énergie de vibration a pour expression :

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right).$$

Quelles valeurs le paramètre  $v$  peut-il prendre ? Calculer l'énergie de vibration à 0 K. Expliquer pourquoi l'énergie de dissociation de  $^1H_2$  est inférieure à celle de  $^2H_2$ . Calculer leur différence en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- I.4.4. Calculer par la relation d'Arrhénius le rapport de leurs constantes de vitesse de dissociation à 1 000 K. Ce calcul implique une approximation que l'on précisera.  
I.4.5. Expliquer pourquoi la réaction  $2H \rightarrow H_2$  nécessite un choc triple avec une molécule M selon :



- I.5. Définir les notions de *contrôle cinétique* et *contrôle thermodynamique*.  
I.6. Qu'appelle-t-on *postulat de Hammond* ?  
I.7. Dans quels cas peut-on dire que la cinétique d'une réaction élémentaire est contrôlée *par la stabilité des produits* ou *par l'interaction des réactifs* ?

II. Réactions du butadiène.

II.1. *Addition du chlorure d'hydrogène au butadiène.*

La réaction en solution d'un équivalent de HCl sur le buta-1,3-diène peut donner a priori trois régioisomères A, B et C.

- II.1.1. Dans cette question, la réaction sera discutée par les méthodes de la chimie classique, sans faire appel aux notions orbitalaires.

II.1.1.1. Donner les formules de A, B et C.

II.1.1.2. En fait, seuls les régioisomères A et B sont obtenus en quantité appréciable. Expliquer pourquoi en donnant le mécanisme de leur formation.

II.1.1.3. Si la réaction est effectuée à  $-60^\circ\text{C}$ , on obtient A et B dans les proportions respectives de 80 % et 20 %. Si on laisse le mélange à la température ambiante, ces proportions tendent à s'inverser pour donner 20 % de A et 80 % de B. Que signifie ce résultat ?

II.1.1.4. Représenter qualitativement les profils des réactions de formation de A et B.

II.1.1.5. Évaluer la différence des énergies d'activation  $E_{aA}$  et  $E_{aB}$  de formation de A et B.

II.1.1.6. Évaluer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction d'isomérisation de A en B.

Tournez la page S.V.P.

- II.1.2. On utilise dans cette question les données en annexe (page 13) sur les orbitales moléculaires (OM) de type  $\pi$  de systèmes permettant de discuter les réactions de formation de A, B et C.
- II.1.2.1. Donner l'expression mathématique de l'OM occupée de plus haute énergie (HO) et de l'OM vacante de plus basse énergie (BV) du buta-1,3-diène. Préciser la nature des orbitales  $\phi_i$  qui y figurent.
- II.1.2.2. Définir et calculer l'énergie de résonance (ou de délocalisation) du buta-1,3-diène.
- II.1.2.3. Calculer la différence d'énergie des intermédiaires de réaction en compétition et expliquer pourquoi C ne se forme pratiquement pas.
- II.1.2.4. Expliquer la formation préférentielle de A à basse température.
- II.1.2.5. Comment applique-t-on dans la discussion de ce mécanisme les notions du I.6. et du I.7. ?
- II.1.2.6. Les données permettent-elles d'interpréter l'inversion des proportions de A et B à température plus élevée ?

## II.2. Polymérisation du butadiène.

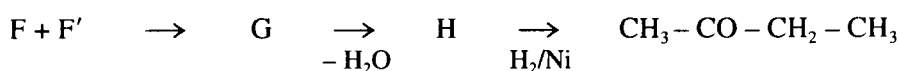
Le buta-1,3-diène peut donner deux polymères D et E selon que la polyaddition s'effectue en 1,2 ou en 1,4 respectivement.

- II.2.1. Donner la formule plane de chacun de ces polymères. Définir les termes *monomère* et *motif*.
- II.2.2. L'un de ces polymères peut être qualifié de *syndiotactique*, d'*isotactique*, ou d'*atactique*. Lequel ? Définir ces trois termes.
- II.2.3. L'autre polymère peut présenter un autre type d'isomérisation. Laquelle ? D'après la stéréochimie la plus stable du buta-1,3-diène, quel isomère vous paraît-il devoir prédominer dans ce polymère ?
- II.2.4. Donner un exemple d'amorceur de polymérisation radicalaire.
- II.2.5. Donner le mécanisme de la formation de E avec l'amorceur de la question II.2.4.
- II.2.6. Le polymère E est formé préférentiellement sous contrôle cinétique. Ce résultat était-il prévisible d'après les données en annexe ? Quel autre facteur peut-on invoquer ?

## III. Étude de la butanone et de quelques-uns de ses dérivés.

### III.1. Obtention de la butanone.

La butanone peut être obtenue à partir de la séquence de réactions suivante :



- III.1.1. Donner les formules de F, F', G et H.
- III.1.2. Donner les conditions de la réaction de F + F' et son mécanisme.
- III.1.3. Pourquoi la déshydratation de G est-elle particulièrement facile ?
- III.1.4. On peut utiliser dans la dernière étape du nickel de Raney. En quoi consiste ce catalyseur ? Comment est-il obtenu ? Quelles précautions doivent être prises lors de son utilisation ?

### III.2. Étude spectroscopique de la butanone.

- III.2.1. La butanone et le dérivé H peuvent être aisément distingués par leur spectre infrarouge (IR) entre 1 500 et 2 000  $cm^{-1}$  : l'un présente une bande intense à 1 690  $cm^{-1}$  et une bande de moindre intensité à 1 590  $cm^{-1}$ , l'autre une seule bande intense à 1 718  $cm^{-1}$ . Attribuer ces bandes et interpréter la différence de fréquence des bandes les plus intenses.
- III.2.2. Spectres de masse.
- III.2.2.1. Indiquer brièvement et qualitativement le principe de la spectrométrie de masse. Faire un schéma succinct de l'appareil (aucun calcul n'est demandé).
- III.2.2.2. Quels sont les paramètres figurant en abscisse et en ordonnée d'un spectre de masse ?

III.2.2.3. La butanone présente des signaux correspondant aux nombres de masse 43, 57, 72 et 73. Indiquer leur origine respective. Quel renseignement apporte sur un ion organique de nombre de masse  $M$  le rapport des abondances  $(M + 1)/M$ ?

### III.3. Action de l'aluminohydrure de lithium sur la butanone.

Par action de l'aluminohydrure de lithium suivie d'une hydrolyse en milieu acide, la butanone donne un produit organique J.

III.3.1. Donner l'équation-bilan de cette réaction.

III.3.2. Quelle est l'entité inorganique réactive? Donner sa structure selon la méthode VSEPR.

III.3.3. Quel solvant peut être utilisé? Quel solvant ne doit pas être utilisé, et pourquoi?

III.3.4. Donner le mécanisme de la réaction.

III.3.5. En présence de l'éther 12-couronne-4, la réaction est inhibée.

III.3.5.1. Qu'est-ce qu'un éther couronne? Quelle est son principal intérêt? Proposer une formule pour l'éther 12-couronne-4. Que signifie le terme *cryptand*?

III.3.5.2. Comment peut-on expliquer l'action de l'éther couronne sur la réaction étudiée?

III.3.6. Quelles différences essentielles peut-on relever entre les spectres IR de la butanone et du dérivé J?

III.3.7. Le produit J, pur ou en solution concentrée, présente une bande intense à  $3\,330\text{ cm}^{-1}$ . Par dilution, cette bande disparaît peu à peu au profit d'une bande à  $3\,650\text{ cm}^{-1}$ . Expliquer.

III.3.8. Combien obtient-on de stéréoisomères de J? En donner le nom et une représentation selon la convention de Cram.

III.3.9. Le spectre de RMN du proton de J présente les signaux suivants :

0,92 ppm multiplet;

1,17 ppm doublet;

1,46 ppm multiplet;

2,13 ppm singulet;

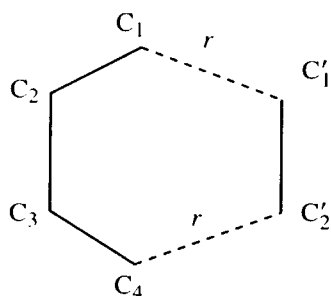
3,70 ppm multiplet.

Attribuer ces signaux. Justifier les déplacements chimiques. Discuter la forme des multiplets.

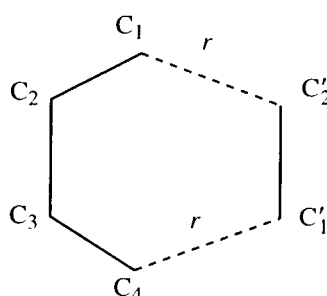
## IV. Régiosélectivité des réactions de Diels-Alder.

### IV.1. Recouvrement de deux OM dans des systèmes dissymétriques.

Soit un diène M et un diénophile M' rendus dissymétriques par des substitutions appropriées : les coefficients orbitaux  $c_i$  d'une OM  $\Psi$  de M et les coefficients  $c'_i$  d'une OM  $\Psi'$  de M' sont donc en général tous différents. On compare les deux approches symbolisées dans la figure ci-dessous.



Approche 1



Approche 2

- IV.1.1. Donner l'expression de l'intégrale de recouvrement  $\iiint \Psi \Psi' dv$  notée  $S_1$  pour l'approche 1 et  $S_2$  pour l'approche 2, en fonction des  $c_i$  et  $c'_i$  et de l'intégrale  $S_r = \iiint \phi \phi' dv$ , recouvrement, supposé positif, des orbitales atomiques en interaction à la distance  $r$  (les autres recouvrements étant négligeables).
- IV.1.2. Les phases relatives de  $\Psi$  et  $\Psi'$  étant telles que  $S_1$  et  $S_2$  soient positifs, démontrer que  $S_1$  est supérieur à  $S_2$  lorsque  $c_1 > c_4$  et  $c'_1 > c'_2$ . En déduire une règle de régiosélectivité pour ce type de réaction.

#### IV.2. Dimérisation du propénal.

La dimérisation de type Diels-Alder du propénal fournit essentiellement un aldéhyde **K**.

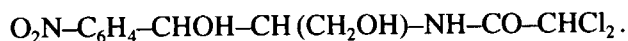
IV.2.1. Donner la formule des régioisomères **K**, **K'**, **K''**, etc., pouvant se former a priori.

IV.2.2. En utilisant les données en annexe, préciser les interactions orbitales qui régissent cette réaction.

IV.2.3. Appliquer la règle établie en 2.2. et donner la formule du régioisomère **K**.

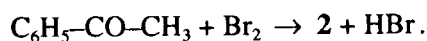
### V. Synthèse d'un médicament.

Le D(-) thréo-chloramphénicol **1** est un médicament anti-infectieux dont un seul isomère présente une activité thérapeutique. Il a pour formule semi-développée :



Sa synthèse à partir de l'acétophénone comporte les étapes suivantes :

V.1. Le dibrome réagit sur l'acétophénone selon l'équation-bilan :



V.1.1. Cette réaction est analogue à la première étape du test à l'iodoforme.

Écrire l'équation-bilan du test à l'iodoforme. De quelle fonction est-il caractéristique ?

V.1.2. Donner le mécanisme de formation de **2**. Préciser le type de catalyseur utilisé.

V.2. On effectue la substitution de l'atome de brome par un groupement  $\text{NH}_2$  (méthode de Delépine). L'amine obtenue réagit mole à mole sur l'anhydride éthanique pour donner **3**. Écrire l'équation-bilan de cette réaction. Quelles fonctions sont présentes dans **3** ?

V.3. L'action sur **3** du méthanal en milieu basique donne **4**. Donner sa formule.

V.4. Le composé **4** est soumis à l'action du borohydrure de potassium  $\text{BH}_4\text{K}$ , qui ne réagit rapidement qu'avec une seule des fonctions susceptibles d'être attaquées, en donnant **5** de formule :



V.4.1. Expliquer cette sélectivité.

V.4.2. Combien de stéréoisomères le dérivé **5** présente-t-il ?

V.5. On effectue sur **5** une séparation thréo-érythro en conservant les isomères thréo pour la suite de la synthèse.

V.5.1. À l'origine de la nomenclature ancienne *thréo-érythro* se trouvent les composés de formule  $\text{CHO}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , dont les isomères sont respectivement appelés D-thréose, D-érythrose, L-thréose et L-érythrose.

V.5.1.1. À quelle famille ces dérivés appartiennent-ils ?

V.5.1.2. Que signifient les lettres D et L ?

V.5.1.3. Représenter ces quatre isomères selon la convention de Fischer. Quelles relations d'isomérisie présentent-ils deux à deux ? Les identifier, sachant que les deux isomères D sont des diastéréoisomères, de même que les deux isomères L.

- V.6. Le racémique **5**, par action d'un équivalent d'anhydride éthanoïque, sans catalyseur, donne un monoester **6**. Expliquer cette sélectivité et préciser la formule de **6**.
- V.7. Le composé **6**, dont on pourra, dans cette question, abréger l'écriture en  $R-C_6H_5$ , est soumis à l'action de  $HNO_3$  concentré, donnant, de façon prépondérante, un régioisomère **7**.
- V.7.1. Donner le mécanisme général de la réaction.
- V.7.2. Expliquer la régiosélectivité observée en considérant que  $R$  se comporte comme un groupement alkyle.
- V.8. L'hydrolyse de deux fonctions de **7** en milieu acide donne **8**. Pourquoi la réaction de la question V.7. n'a-t-elle pas été effectuée directement sur **5**?
- V.9. On fait réagir **8** sur le dichloroéthanoate d'éthyle, donnant **1** sous la forme d'un mélange racémique. Donner l'équation-bilan et proposer un mécanisme pour cette réaction.
- V.10. Le mélange racémique précédent est dédoublé. On obtient finalement le D(-)thréo-chloramphénicol. Que signifie le signe (-)?



ANNEXE DE LA PARTIE A

On assimile les activités  $a_i$  des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard :

$$a_i = \frac{[i]}{C^0} \quad \text{avec} \quad C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Données :

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;
Charge élémentaire :	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ;
Masse molaire atomique du carbone :	$M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
Masse volumique du graphite :	$\rho = 2\,270 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
Masse volumique du diamant :	$\rho' = 3\,510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

composé	éthane	éthène
longueur de liaison carbone-carbone :	0,154 nm	0,134 nm

Entropies molaires standard en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  :

$S^0$	$C_{\text{diamant}}$	$C_{\text{graphite}}$	$\text{CO}_{\text{gaz}}$	$\text{CO}_{2\text{gaz}}$	$\text{O}_{2\text{gaz}}$
	22,4	5,7	197,6	213,7	205,0

Constante d'autoprotolyse de l'eau à 25 °C :  $K_e = 10^{-14}$ .

Constantes d'acidité :

couple	$\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
$\text{pK}_a$	6,3	10,3

Produit de solubilité de  $\text{FeCO}_{3\text{solide}}$  :  $K_{S3} = 10^{-10,7}$ .

Couple  $1/2 \text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$  . Potentiel standard d'oxydo-réduction à  $\text{pH} = 0$  :  $E^0 = 1,23 \text{ V}$ .

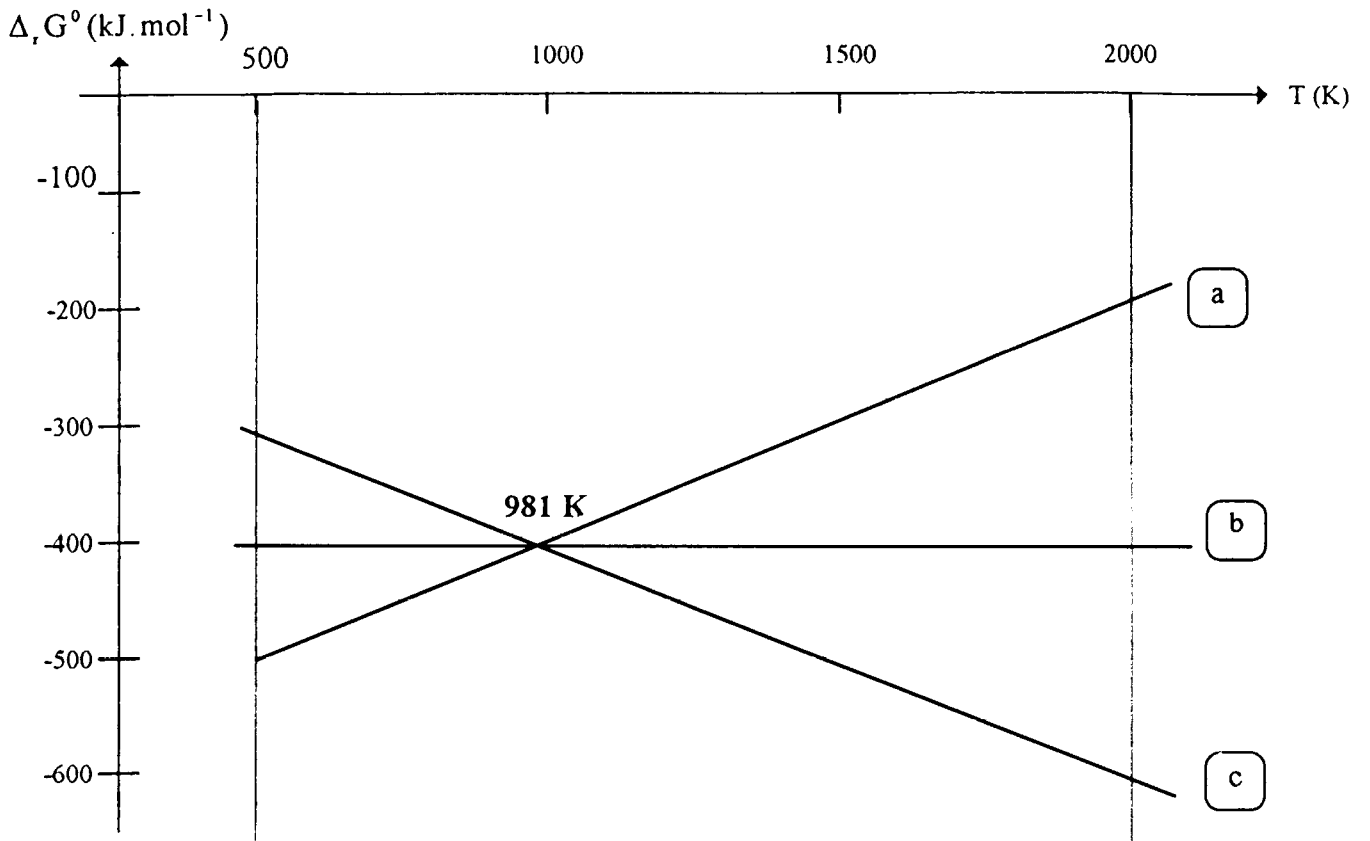


Figure 1

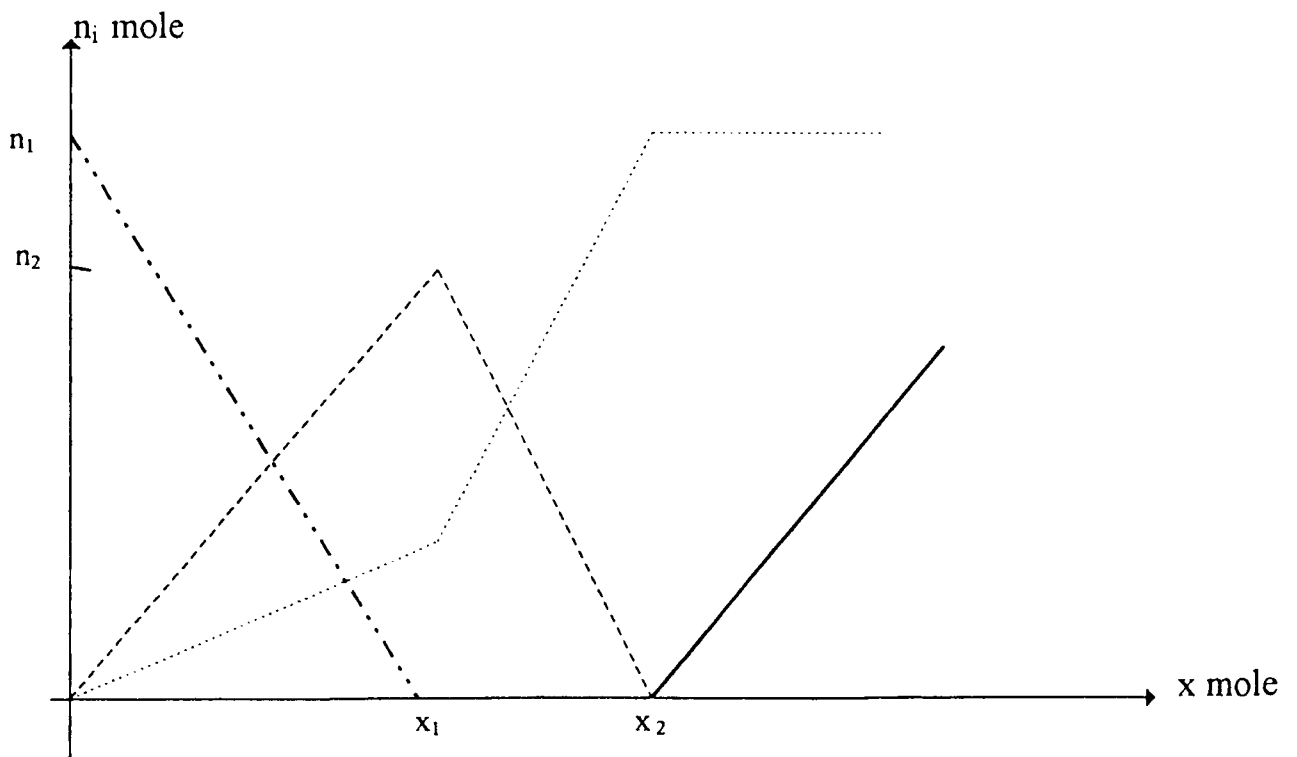


Figure 2

Tournez la page S.V.P.

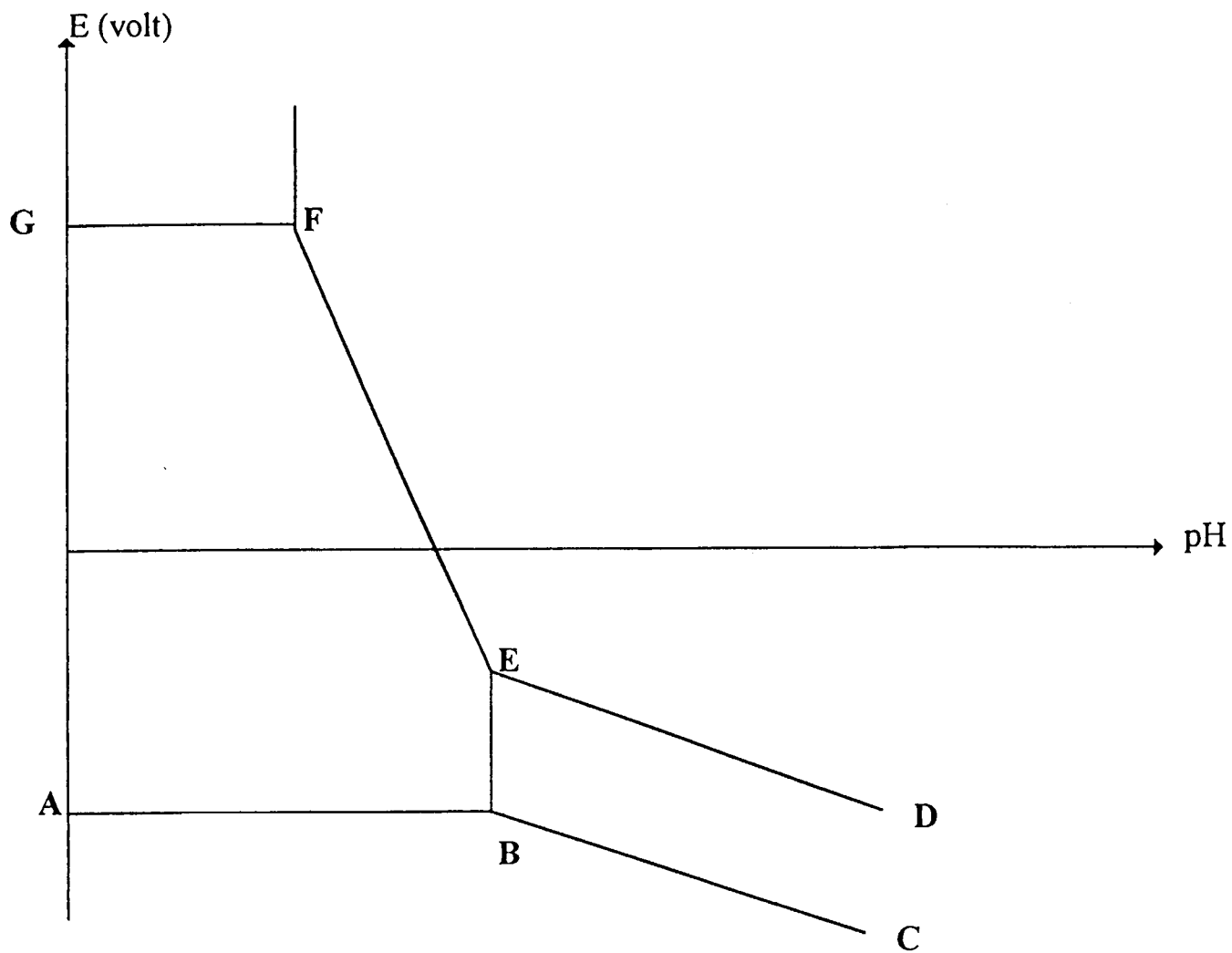


Figure 3

Coordonnées de points :

B	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 9,5 \\ E = -0,61 \text{ volt} \end{array} \right.$
E	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 9,5 \\ E = -0,35 \text{ volt} \end{array} \right.$
G	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 0 \\ E = +0,77 \text{ volt} \end{array} \right.$

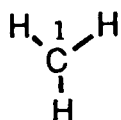
ANNEXE DE LA PARTIE B

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Abondance isotopiques relatives (%)  $^{13}\text{C}$  : 1,108;  $^2\text{H}$  : 0,016;  $^{17}\text{O}$  : 0,04;  $^{18}\text{O}$  : 0,2.

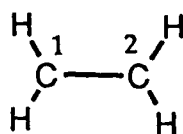
ORBITALES MOLÉCULAIRES

- Les tableaux ci-dessous donnent les énergies et les coefficients des différentes OM;
- Les énergies E sont en eV :  $1 \text{ eV} = 96,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



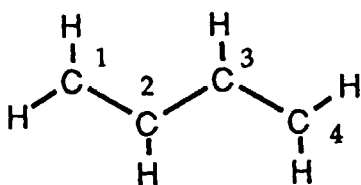
E	1
-11,2	1,00

Méthyle



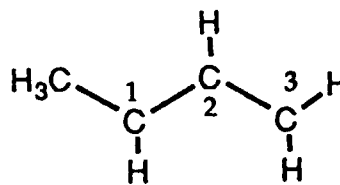
E	1	2
-13,55	0,63	0,63
-7,65	0,83	-0,83

Ethylène



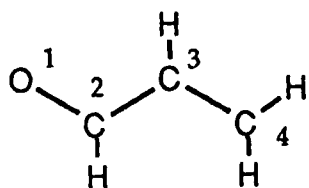
E	1	2	3	4
-14,37	0,35	0,48	0,48	0,35
-12,80	0,54	0,37	-0,37	-0,54
-8,11	0,64	-0,47	-0,47	0,64
-5,75	-0,49	0,73	-0,73	0,49

Buta-1,3-diène



E	1	2	3
-13,81	0,36	0,60	-0,47
-10,83	-0,75	-0,03	0,70
-6,54	-0,61	0,86	-0,57

Butényle



E	1	2	3	4
-13,40	0,58	0,30	-0,48	-0,58
-9,76	0,51	-0,48	-0,39	0,59

Propénal