

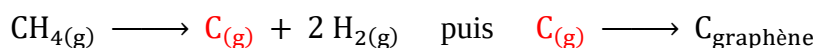
Devoir à rendre le 23 Novembre 2022

Exercice 1 : Production du graphène par CVD

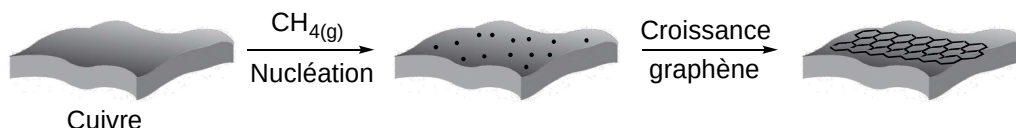
Historiquement, c'est par exfoliation mécanique que Novoselov et Geim (Prix Nobel 2010) ont isolé le graphène pour la première fois en 2004 : à l'aide d'un papier collant type « scotch », ils ont réussi à séparer les feuillets du graphite et obtenu des couches de graphène sur l'adhésif. Mais cette méthode n'est pas efficace pour une production industrielle. Les chimistes se sont tournés vers une autre voie, le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD¹ (Document 1). La méthode, qui s'avère aujourd'hui la plus efficace, est le dépôt chimique sur le cuivre, ce catalyseur ne formant pas de solution solide avec le carbone en-dessous de 1000 °C. Nous allons par la suite nous intéresser à l'influence de différents paramètres sur la production de graphène par CVD.

Document 1. Production de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et caractérisation**Production**

Le principe de base consiste à introduire dans un four un précurseur de carbone sous forme gazeuse, comme le méthane, et un gaz comme le dihydrogène qui est utilisé pour préparer la surface de dépôt et pour diluer le gaz précurseur, ceci permettant de réguler la vitesse de croissance du graphène. Le dépôt chimique peut être schématisé par :



Le méthane est porté à très haute température en présence d'un substrat métallique, du cuivre la plupart du temps. Sous l'effet de la chaleur, le carbone va se dissocier et former une couche monoatomique à la surface du cuivre (nucléation). En refroidissant rapidement, on finit par obtenir la structure hexagonale du graphène.

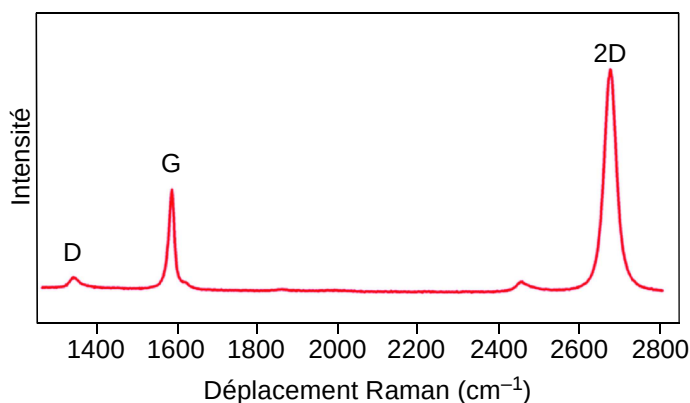


L'enjeu principal de la synthèse du graphène est de former du graphène monocouche avec le moins de défauts structuraux possibles.

Caractérisation

La caractérisation du graphène, après croissance, se fait par spectroscopie Raman. Cette méthode, complémentaire de la spectroscopie infrarouge, est basée sur la diffusion élastique des radiations. Le graphène peut présenter trois bandes :

- une bande D autour de 1350 cm⁻¹ qui caractérise la présence de défauts cristallographiques et d'impuretés dans le matériau,
- une bande G autour de 1600 cm⁻¹ et une bande 2D autour de 2700 cm⁻¹ caractéristiques du graphène.



¹ CVD : Chemical Vapor Deposition

Le ratio I_G/I_{2D} des intensités des pics G et 2D donne une estimation du nombre de couches dans la zone d'étude. Ainsi, pour $I_G/I_{2D} < 1$ on a pratiquement une monocouche de graphène tandis que pour $I_G/I_{2D} > 1$ on a des structures multicouches. Le ratio I_D/I_G des intensités des pics G et D permet d'estimer la densité de défauts présents dans la couche de graphène.

Influence de la température sur la production de graphène

Les spectres Raman de croissances CVD entre 600 °C et 1000 °C ainsi que les ratios des intensités I_D/I_G et I_G/I_{2D} ont été enregistrés (Figure 3).

Q1- À partir de quelle température faut-il travailler pour obtenir du graphène ? Justifier, à l'aide des données thermodynamiques, pourquoi il convient de travailler à cette température .

Q2- À quelle température est-il préférable de se placer pour obtenir un graphène de bonne qualité ? Proposer une explication.

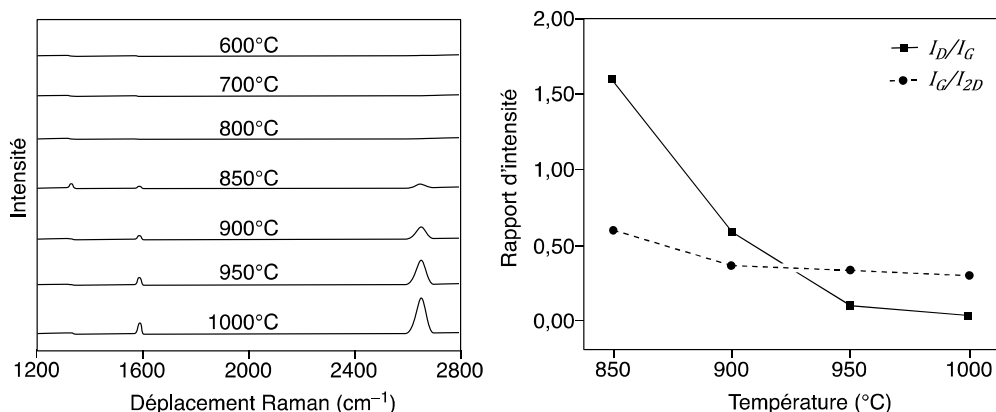


Figure 3. Spectres Raman de croissance CVD en fonction de la température (gauche) et variation du rapport des intensités I_D/I_G et I_G/I_{2D} en fonction de la température (droite).³

Influence de la concentration en méthane

L'influence de la concentration en méthane sur la qualité du graphène obtenu a été étudiée par spectroscopie Raman (Figure 4).²

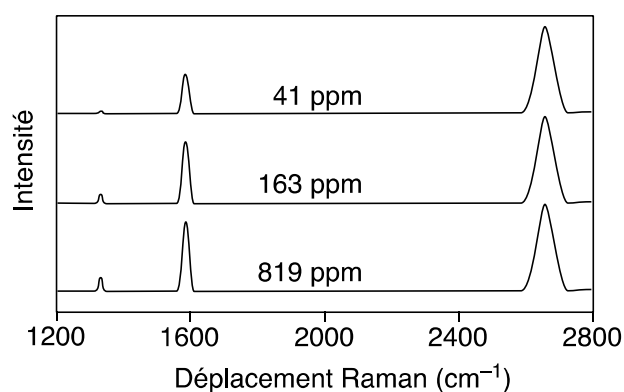


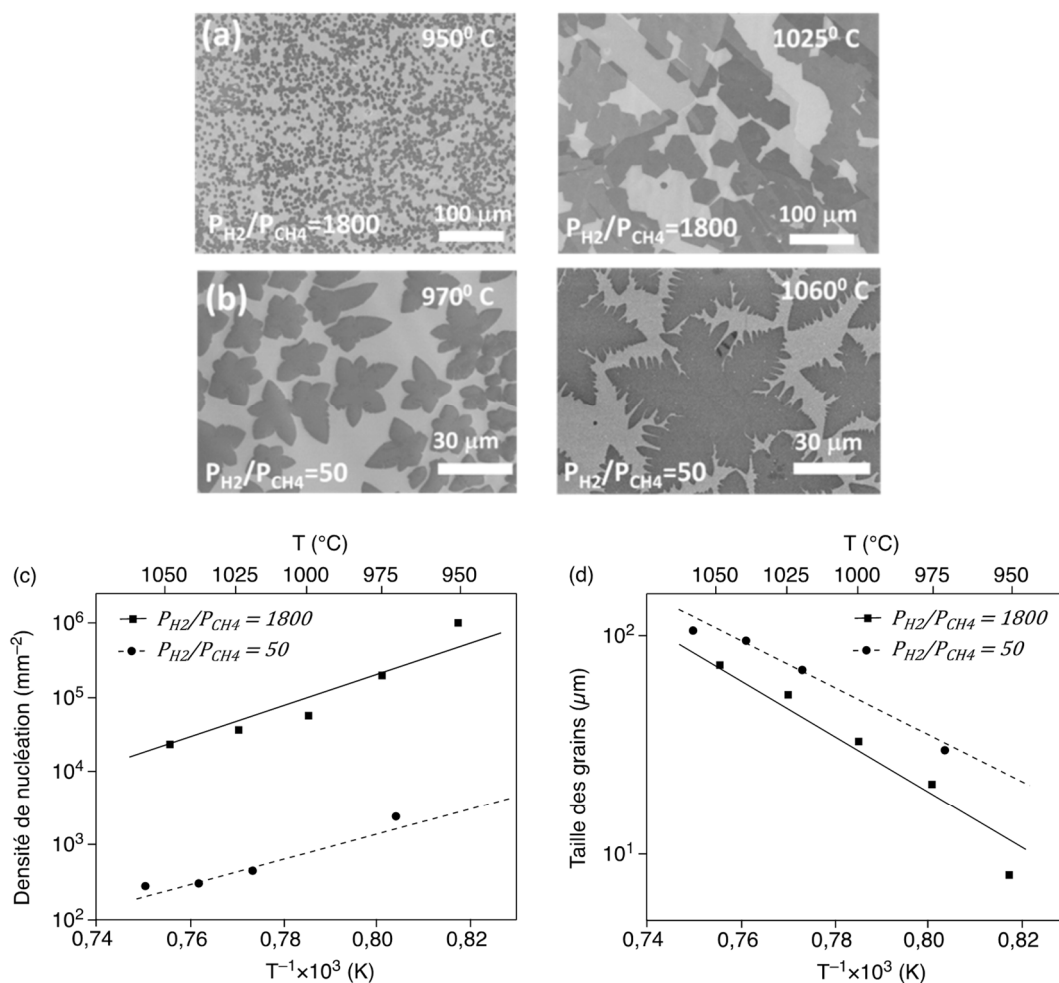
Figure 4. Évolution des spectres Raman du graphène en fonction de la concentration en méthane (en ppm).⁴

Q3- La synthèse du graphène est-elle favorisée à haute ou faible concentration en méthane ? Proposer une explication à l'évolution de la qualité du graphène en fonction de la concentration en méthane.

Influence du ratio P_{H_2}/P_{CH_4} – Processus de nucléation et de croissance des grains

On cherche à justifier qu'au fur et à mesure que les atomes de carbone s'adsorbent, il se produit préférentiellement une agrégation avec les germes déjà présents plutôt que ne se créent de nouveaux germes (ou nucléi). L'effet des variations de la pression et de la température de synthèse sur les tailles des cristaux de graphène en dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur catalyseur au cuivre a été étudié (Figure 5).

Q4- À l'aide des informations fournies (Figure 5), dans quelles conditions la densité de nucléation et la taille des grains de graphène sont-elles optimales (densité faible et taille des grains élevée) ?



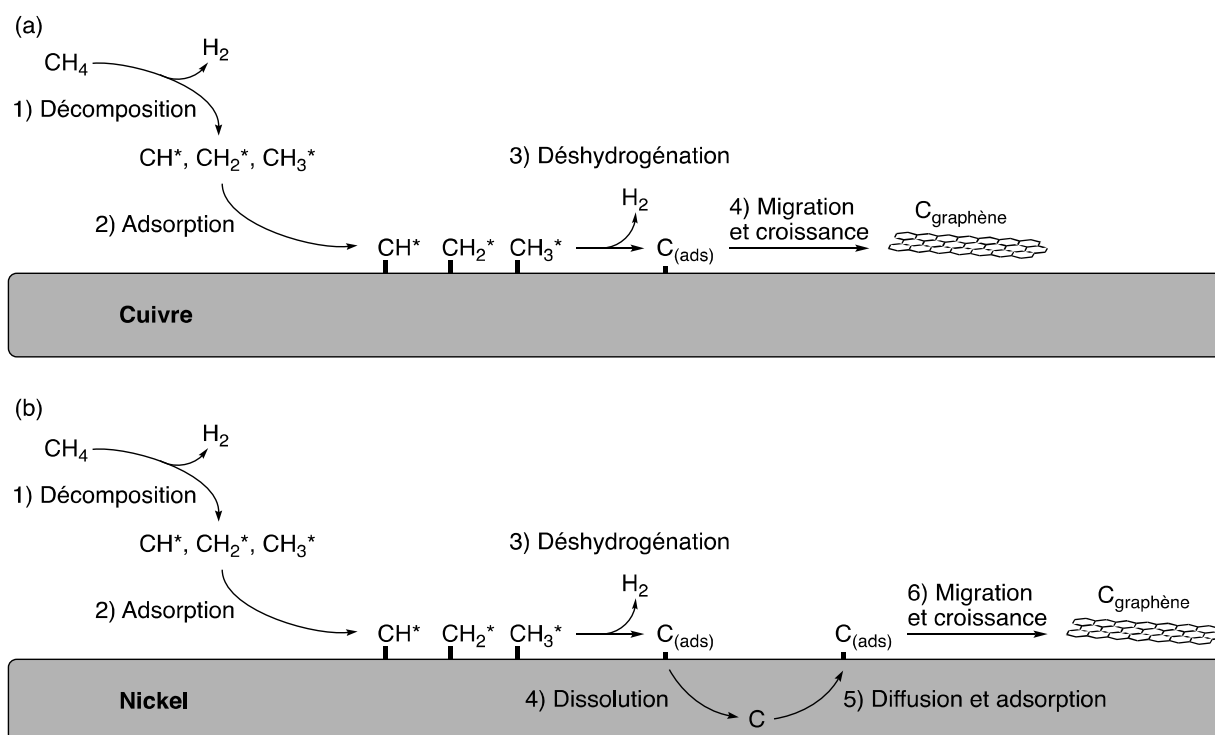
(a) Images MEB (microscope électronique à balayage) de croissances hexagonales à différentes températures pour $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 1800$. (b) Images MEB de croissances dendritiques à différentes températures pour $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 50$. Diagrammes d'Arrhénius pour (c) la densité de nucléation et (d) la taille des grains.

Figure 5. Dépendance en température de la densité de nucléation et de la taille des grains du CVD.⁶

Mécanisme de croissance du graphène

La croissance CVD du graphène sur différents métaux de transition est possible et a été étudiée dans la littérature. Parmi ces métaux de transition, on peut citer le ruthénium, le nickel, l'iridium et le cuivre. Il existe deux mécanismes de

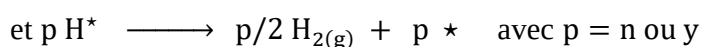
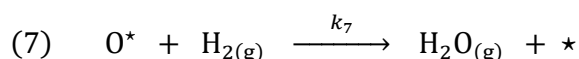
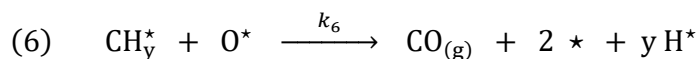
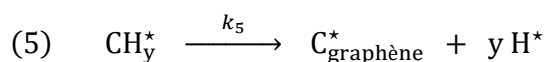
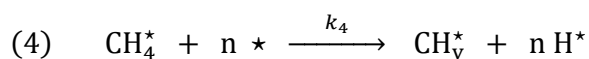
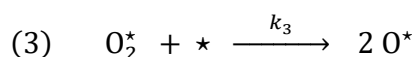
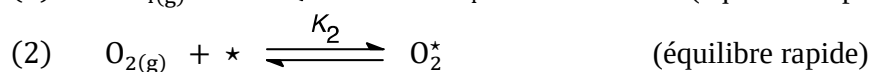
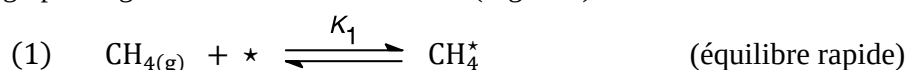
croissance possible pour le graphène CVD, l'un impliquant la migration du carbone adsorbé à la surface, l'autre faisant intervenir d'abord une dissolution du carbone adsorbé dans le matériau puis sa précipitation à la surface lors du refroidissement (Figure 6).



CH^* , CH_2^* et CH_3^* sont des espèces actives sous forme de carbanions ou de radicaux. $\text{C}_{(\text{ads})}$ carbone adsorbé sur la surface du métal.

Figure 6. Schéma de croissance du graphène a) sur cuivre et b) sur nickel.⁷

On souhaite étudier la cinétique de déposition du graphène sur du cuivre. On peut décrire les étapes nécessaires à la formation du graphène grâce aux réactions suivantes (Figure 7).



$*$: sites inoccupés à la surface du cuivre, X^* représente l'espèce X adsorbée, CH_4 est le gaz précurseur, H_2 est l'agent réducteur et O_2 représente les impuretés oxydantes présentes dans les bouteilles de gaz ou introduites par infiltration d'air dans le four.

Figure 7. Cinétique de formation du graphène

Par la suite, on notera τ^* la fraction de sites libres à la surface du cuivre, τ_X la fraction de sites à la surface occupée par l'espèce X, $v_X = d\tau_X/dt$ la vitesse de formation de l'espèce X à la surface du cuivre, $\tau_{gr} = \tau_{C_{graphène}^*}$ la fraction recouverte de graphène et $d\tau_{gr}/dt$ le taux de croissance du graphène ($d\tau_{gr}/dt = v_5 = k_5\tau_{CH_3^*}$). P_{CH_4} , P_{H_2} , et P_{O_2} représentent les pressions partielles respectives en méthane, dihydrogène et dioxygène. On considérera que les espèces adsorbées à la surface, CH_3^* et l'oxygène O^* , sont dans un état quasi-stationnaire. On supposera aussi qu'aucune réaction ne se produit à partir d'îlots déjà formés et donc que la surface active du cuivre est constamment réduite par la couverture grandissante du graphène dans l'étape 5, de telle sorte que $\tau_{CH_3^*}$ sera renormalisé par $(1 - \tau_{gr})$.

Q5- Montrer que $\frac{d\tau_{gr}}{dt} = K_1 \cdot k_4 \frac{P_{CH_4}(1-\tau_{gr})}{1+k_{inhib}P_{O_2}/P_{H_2}}$ dans l'hypothèse où k_6 est très petite devant k_7 et en supposant que $\tau^* = 1$, hypothèse qui devra être justifiée. Expliciter k_{inhib} en fonction des constantes k_3 , k_5 , k_6 , k_7 et K_2 (P° sera négligé dans les expressions littérales).

Q6- Résoudre alors l'équation différentielle et donner l'évolution de $\tau_{gr} = f(t)$.

Q7- Montrer qu'il faut plus de temps pour atteindre une couche complète lorsque le niveau d'impuretés augmente.

Données : Annexe 3. Données thermodynamiques.

Enthalpies standard de liaison à 298 K : $D_{C-H} = 410$ et $D_{H-H} = 430$ en kJ mol^{-1}

Enthalpie standard de sublimation du graphène : $\Delta_s H^\circ(C_{graphène}) = 720 \text{ kJ mol}^{-1}$

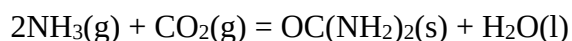
Exercice 2 : Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur

L'urée est un composé organique de formule $(NH_2)_2CO$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C.

Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.

La réaction de formation de l'urée s'écrit:



II1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

II2. Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K ; 350K].

II3. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G^\circ$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 50°C. Déterminer la température d'inversion T_i , c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

II4. Comment varie la constante de réaction en fonction de la température ? En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

II5. Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale ? En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

On part d'un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K.

II6. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction x_e et de la pression totale P_{tot} à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90% (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible).

Outre l'électrolyse, on peut envisager de produire du dihydrogène à partir d'urée par reformage en phase vapeur avec de l'eau. Quelques années après avoir brillamment réussi vos concours, vous êtes devenu(e) ingénieur(e) et on vous demande de monter ce procédé. On vous fournit les documents suivants, provenant de l'article: V. Dupont et al, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 10260-10269. Nous reprenons la numérotation des figures originales, certaines figures ne sont pas reprises ici. Les auteurs étudient différents paramètres sur la réaction de reformage, dont la température, la pression, la formation de carbone solide sur le catalyseur, l'introduction de CaO(s), le rapport "steam to carbon S:C" qui correspond au rapport molaire eau/urée. Les auteurs calculent les grandeurs thermodynamiques d'intérêt et entre autres le " ΔH ratio" qui rapporte le coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par ce procédé au coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par la réaction de dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène, le procédé étant économiquement viable si ce rapport est inférieur à 1. Le séparateur décimal est noté par un point dans les documents suivants. On rappelle que "yield" se traduit par "rendement", dans l'article il correspond au rapport du nombre de moles de certains produits sur le nombre de moles d'urée, il peut donc être supérieur à 1 selon les nombres stoechiométriques impliqués.

Table 1 – Main reactions identified in the urea–water equilibrium system from composition of the equilibrium mixture and their (forward) reaction enthalpy at 298 K for the provided molar stoichiometry.

	Reaction	Stoichiometry (mol)	$\Delta H_{R,298K} \text{ (kJ)} \rightarrow$
R1	Gaseous urea decomposition to CO $\rightarrow$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2,g} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{N}_2$	125.0
R2	Methanation of CO $\rightarrow$ / $\leftarrow$ Steam methane reforming (SMR)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_g$	-206.2
R3	Water gas shift $\rightarrow$ / $\leftarrow$ Reverse WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_g \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2
R4	Ammonia synthesis $\rightarrow$ / $\leftarrow$ ammonia cracking	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	-91.9
R5	Gaseous urea decomposition to isocyanic acid $\rightarrow$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2,g} \rightarrow \text{HCNO} + \text{NH}_3$	87.9
R6	Boudouard reaction (disproportionation of CO) $\rightarrow$	$2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_2$	
		Graphitic $\text{C}_{(s)}$	-185.2
		Filamentous $\text{C}_{(s)}$	-166.7
		Amorphous $\text{C}_{(s)}$	-138.7
R7	Methanation of $\text{CO}_2 \rightarrow$ / complete SMR	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_g$	-165.0
R8	Carbonation of $\text{CaO}_{(s)} \rightarrow$ / $\leftarrow$ Decarbonation	$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)}$	-177.3
R9	Hydration of $\text{CaO}_{(s)} \rightarrow$ / $\leftarrow$ Dehydration	$\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	108.2
R10	Carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ / $\leftarrow$ Decarbonation	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_g$	-69.1
Additional enthalpy data on phase change:			
Sublimation of urea: ΔH_{354K} of $\text{CO}(\text{NH}_2)_{2,(s)} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_{2,g} = 97.6 \text{ kJ/mol}$.			
Vaporisation of water: ΔH_{298K} of $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_g = 44.0 \text{ kJ/mol}$.			

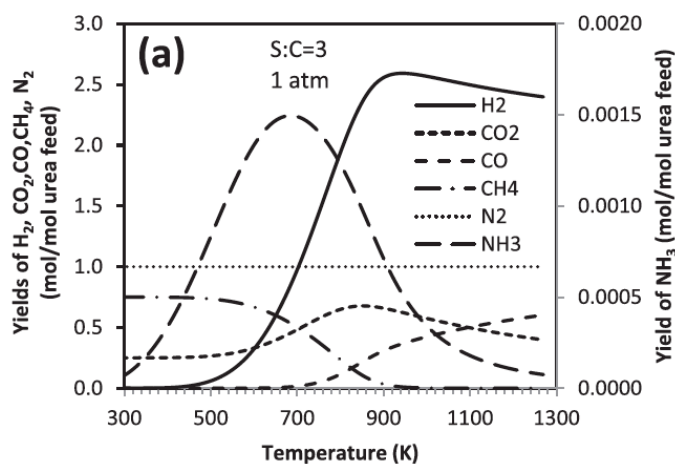


Fig. 1: rendement en différents produits en fonction de la température, en l'absence de CaO et sans considérer la formation de $C(s)$.

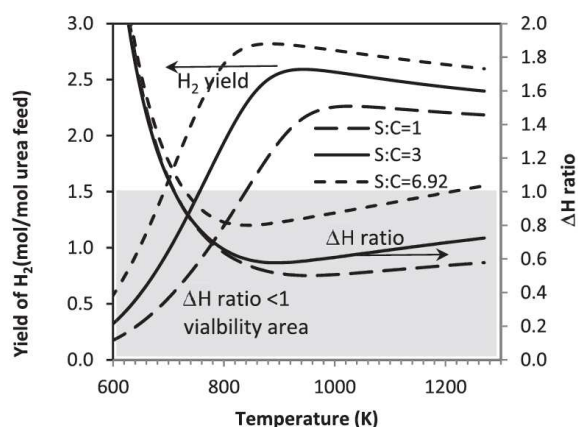


Fig. 2 – Effect of $S:C$ ratio on H_2 yield and ΔH ratio with reaction temperature.

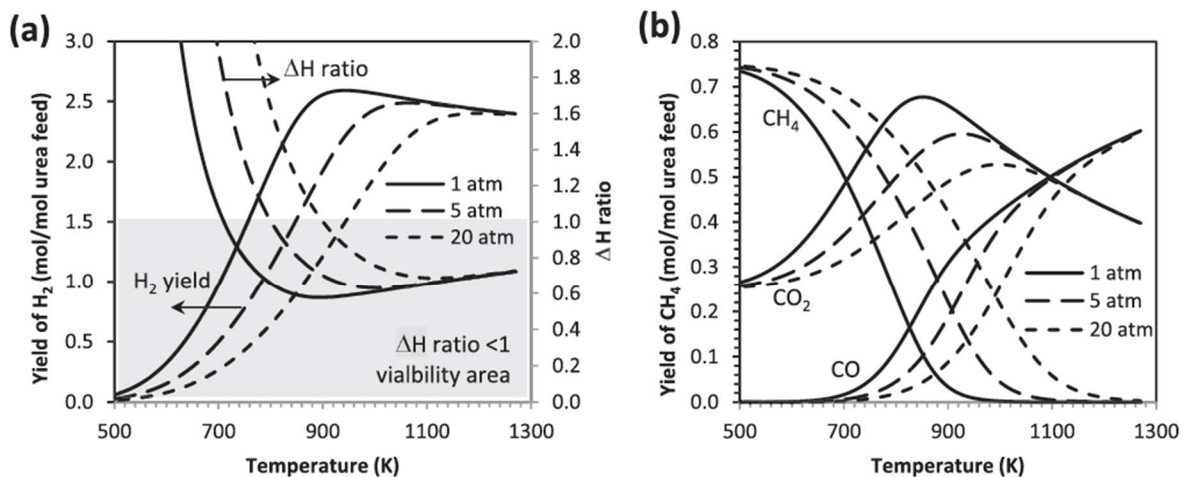


Fig. 6 – Effect of pressure on (a) H_2 yield and ΔH ratio (b) Carbon products yield for $S:C = 3$. Calculations performed without $CaO_{(s)}$ in the reactants, and without $C_{(s)}$ in the products.

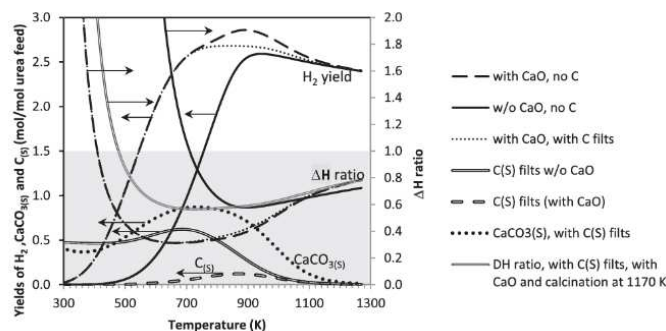


Fig. 7 – Effect of $\text{CaO}_{(s)}$ in the reactants ($\text{Ca:C} = 1$) on H_2 yield and ΔH ratio at $\text{S:C} = 3$, 1 atm. Calculations with and without filamentous $\text{C}_{(s)}$ in products.

Table 2 – Best equilibrium outputs (minimum ΔH_{total} and ΔH ratio, maximum H_2 yield and maximum H_2 purity in the dry gas) at their respective temperatures, for S:C of 1, 3 and 6.92 at 1 atm and without $\text{C}_{(s)}$ in the products. 'no calcin./with calcin.' mean calculations not including/including CaCO_3 regeneration to CaO at 1170 K respectively.

S:C ratio	Conditions	Min ΔH_{total} (kJ/mol H_2)	@T (K)	Min ΔH ratio	@T (K)	Max H_2 yield (mol H_2 /mol urea feed)	@T (K)	Max H_2 purity (%)	@T (K)
1	Without CaO	158.0	940	0.50	950	2.26	1030	53.1	1030
1	With CaO, no calcin.	111.8 ^a	940	0.35 ^a	940	2.45	970	63.6	860
1	With CaO, with calcin.	147.6	690	0.49	710	2.45	970	63.6	860
3	Without CaO	180.4	880	0.58	890	2.59	940	56.4	940
3	With CaO, no calcin.	94.0	660	0.31	660	2.86	890	71.6	810
3	With CaO, with calcin.	173.0	720	0.56	850	2.86	890	71.6	810
6.92	Without CaO	248.1	840	0.80	850	2.82	880	58.5	880
6.92	With CaO, no calcin.	168.1	650	0.56	670	2.97	840	73.5	760
6.92	With CaO, with calcin.	244.4	700	0.80	770	2.97	840	73.5	760

^a This condition had ΔH_{total} monotonically increasing with temperature (no minimum), the value entered in the table corresponds to the ΔH_{total} with CaO not including regeneration, at the temperature of the minimum ΔH_{total} without CaO.

II7.Quelle réaction globale souhaite-t-on faire dans ce procédé ?

II8. Quelles sont les réactions que l'on souhaite éviter ? Justifier.

II9.Expliquer l'effet du rapport S:C sur le rendement en dihydrogène et " ΔH ratio" à une température donnée.

II10.Expliquer l'allure des courbes des figures 6(a) et (b).

II11.Expliquer l'allure de la courbe de rendement en dihydrogène en fonction de la température de la figure 1.

II12.Quel est l'effet d'ajout de $\text{CaO}_{(s)}$ dans le procédé ? Expliquer.

II13. Finalement, quelles conditions choisiriez-vous pour le procédé ? Justifier vos choix en fonction de critères prioritaires, de compromis éventuels et d'hypothèses sur certains coûts.

Données :

	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{OC}(\text{NH}_2)_{2(s)}$
$\Delta_f H^\circ_{298\text{K}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	- 46,1	- 393,5	- 285,8	- 333,2
$S^\circ_{298\text{K}} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	192,3	213,6	69,9	104,6

Exercice 3 : Utilisation de l'imidazole comme catalyseur

On s'intéresse dans cette partie à l'hydrolyse de l'acétate de 4-nitrophényle représenté sur la **figure 7**, réalisée dans une solution tampon aqueuse de pH voisin de 7.

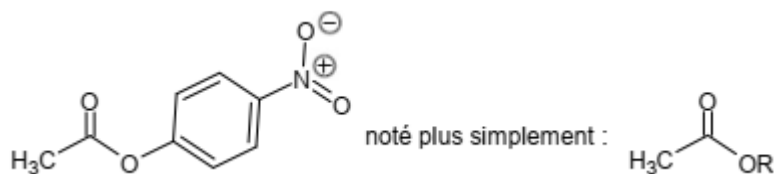


Figure 7 - structure de l'acétate de 4-nitrophényle

Une proposition de séquence réactionnelle est donnée sur le **schéma 6**.

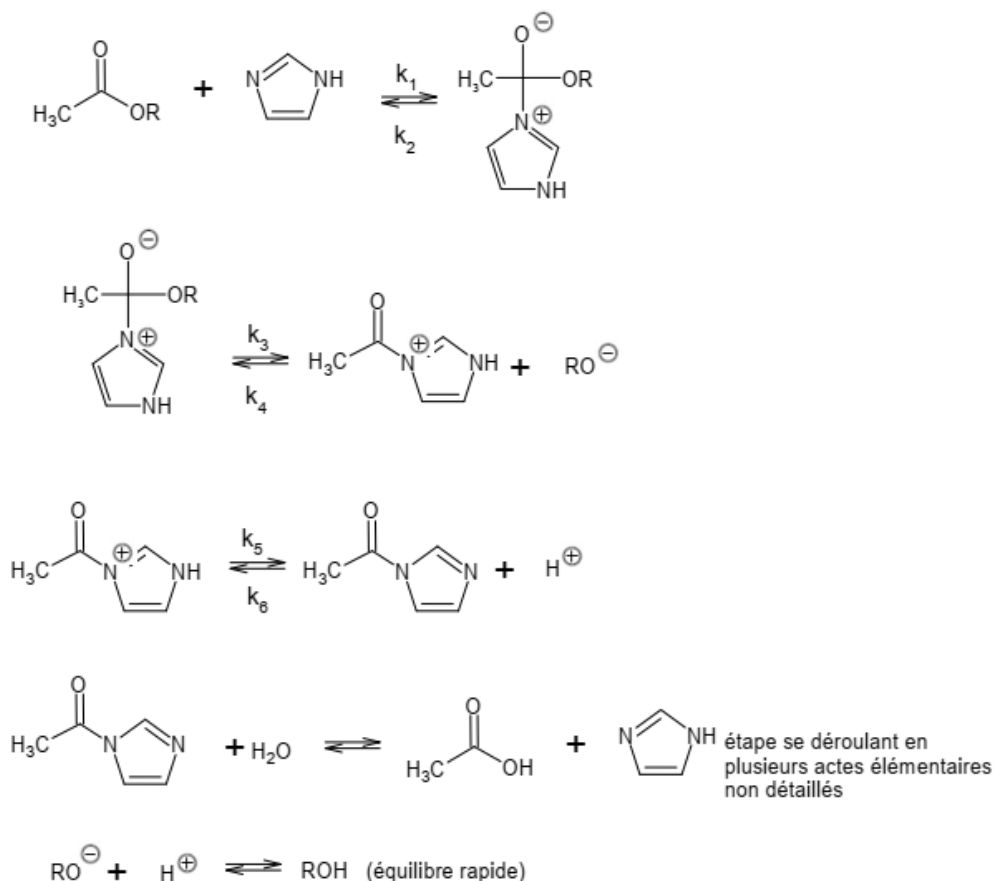


Schéma 6 - Proposition de séquence réactionnelle pour l'hydrolyse de l'acétate de 4-nitrophényle catalysée par l'imidazole³

III1. Écrire, à partir de cette séquence réactionnelle, l'équation de la réaction obtenue.

On note v la vitesse de formation du 4-nitrophénolate RO^- et on suppose que la loi de vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = (k_o + k_{cat}[\text{Im}])[\text{R}'\text{COOR}]$$

où k_o et k_{cat} sont des constantes (k_o représente la constante de vitesse de la réaction noncatalysée).

III2. Dans le cas où l'imidazole Im est introduit en fort excès par rapport à l'ester, justifier que la réaction suive une loi de vitesse d'ordre apparent 1 par rapport à l'ester. On précisera l'expression de la constante de vitesse apparente k_{obs} .

Afin d'étudier la cinétique de cette réaction, on suit son déroulement par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance de la solution à 400 nm. À cette longueur d'onde, on admettra que seul le 4-nitrophénolate RO^- absorbe de façon significative et que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'expérience. On note A_∞ l'absorbance en fin de réaction, supposée totale, et $A(t)$ l'absorbance à un instant t quelconque.

III3. Déterminer l'expression de $A(t)$ et de A_∞ en fonction de la concentration initiale C_0 en acétate de 4-nitrophényle et de l'avancement volumique x de la réaction.

La valeur de A_∞ n'étant pas connue, la vérification de l'ordre de la réaction peut se faire à l'aide de la méthode de linéarisation de Guggenheim. On mesure pour cela l'absorbance au cours de la réaction à intervalles de temps égaux Δt .

III4. Dans le cas d'une réaction d'ordre apparent 1 par rapport à l'ester, établir l'expression de $\log(A(t + \Delta t) - A(t))$ en fonction de A_∞ , de l'intervalle de temps choisi Δt , du temps t et de la constante de vitesse apparente k_{obs} , et montrer qu'il s'agit d'une fonction affine du temps.

La **figure 8** représente un exemple de tracé obtenu pour différentes valeurs de concentrations en imidazole.

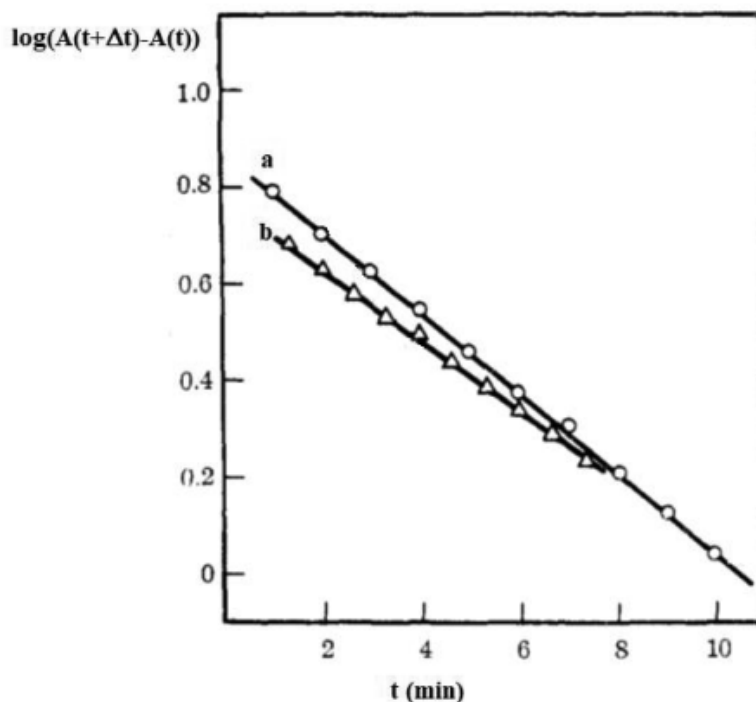


Figure 8 - Tracés de Guggenheim, obtenus à pH = 7,15 et 26,2°C, pour deux concentrations en imidazole libre, indiquées sur chaque courbe (**a** : 0,00627 mol·L⁻¹ ; **b** : 0,00610 mol·L⁻¹)

III5. En déduire si l'hypothèse d'ordre apparent 1 est vérifiée et indiquer comment on pourrait obtenir les valeurs de k_{obs} à partir de ces tracés.

Une expérience menée à pH = 7 par A. Lombardo (J. Chem. Educ. 1982, 59, 10, 887) conduit aux valeurs de k_{obs} données dans le **tableau 4**.

[Im] (mol·L ⁻¹)	10 ³ k_{obs} (s ⁻¹)
0,01	1,32
0,025	3,41
0,03	3,87
0,04	5,25
0,05	6,56

Tableau 4 - Évolution de la valeur de k_{obs} en fonction de la concentration en imidazole

III6. Déterminer les valeurs de k_o et k_{cat} . On détaillera la démarche.

III7. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire au premier intermédiaire réactionnel intervenant dans le mécanisme du **schéma 6**, établir l'expression de la vitesse d'apparition du 4-nitrophénolate et montrer qu'en négligeant un terme par rapport à un autre (on ne demande pas ici de justifier), on retrouve la loi de vitesse expérimentale pour la réaction catalysée, c'est-à-dire : $v = k_{cat}[Im][R'COOR]$.

Exercice 4 Étude de la structure électronique du dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O_2 "étiré" et un atome de carbone représentés **figure 2**. L'axe internucléaire O–C–O est nommé Oz, l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.

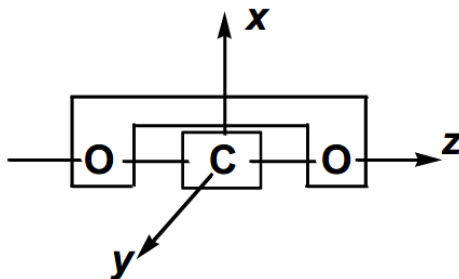


Figure 2 - Fragmentation du CO_2 en O_2 "étiré" et un atome de carbone

Le diagramme énergétique des OM du fragment O_2 "étiré" est supposé **sans interaction s – p**. Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O_2 "étiré" et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin du problème 1, **tableaux 1 à 3**.

IV1. Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.

IV2. Représenter le diagramme énergétique du fragment O_2 "étiré" et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.

IV3. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O_2 "étiré" à celles des OA dont elles sont issues.

IV4. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O_2 "étiré" par rapport aux plans (Oxy), (Oxz) et (Oyz). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.

IV5. Construire le diagramme énergétique des OM **de type π uniquement** du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO_2 et CO_2^+ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.

IV6. Nommer l'orbitale frontalière du CO_2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (cf. partie suivante). Proposer un mécanisme pour sa formation.

.....FIN.....