

CCP TSI Épreuve de chimie 2008

Les calculatrices sont autorisées.

N.B. : Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Instructions générales.

Une feuille de papier millimétré est fournie à chaque candidat et est à rendre avec la copie.

La feuille annexe est à rendre complétée avec la copie.

Il sera attaché le plus grand soin à la clarté, à la précision et à la concision des réponses.

Tout résultat numérique non accompagné de son unité ne sera pas recevable.

A en solution aqueuse est noté A, A en phase solide est noté A(s) et A en phase gazeuse est noté A(g).

Les trois parties A, B et C sont totalement indépendantes.

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CUIVRE

PARTIE A : LE METAL

Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$.

L'élément cuivre possède deux isotopes naturels : ^{63}Cu et ^{65}Cu .

A.1- Quels sont les nombres de protons et de neutrons dans le noyau de ^{63}Cu ?

A.2- Même question pour ^{65}Cu .

A.3- On donne les abondances isotopiques naturelles des atomes de ^{63}Cu et ^{65}Cu :

69,2% pour le ^{63}Cu et 30,8% pour le ^{65}Cu .

Calculer la masse molaire M_{Cu} de l'élément cuivre.

A.4- Rappeler les trois règles qui permettent d'établir la configuration électronique fondamentale d'un atome.

Donner la configuration électronique fondamentale de l'élément cuivre suivant ces règles.

On regroupera les 18 premiers électrons sous la forme [Ar], symbole de l'argon.

Rappeler la définition des électrons de coeur et des électrons de valence.

A.5- En fait, le cuivre présente une anomalie dans sa configuration électronique fondamentale et celle-ci ne laisse apparaître qu'un seul électron de valence. Donner la configuration électronique fondamentale réelle du cuivre.

PARTIE B : ETUDE DES OXYDES DE CUIVRE

Données thermodynamiques :

Température thermodynamique : $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard indépendantes de la température.

	Cu(s)	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	CuO(s)
$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				-241,8	-168,6	-157,3
$S_m^{\circ} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	33,32	130,6	205,1	188,8	93,17	42,65

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

On étudie l'oxydation du cuivre solide dans l'intervalle de température 298 K à 1000 K. Le cuivre et ses oxydes sont solides dans cet intervalle de température.

B.1- Écrire les équations-bilans des deux réactions suivantes :

- Réaction (1) : réaction d'oxydation du cuivre solide $\text{Cu}_{(\text{s})}$ en oxyde de cuivre I $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$, rapportée à une mole de dioxygène gazeux.

- Réaction (2) : réaction d'oxydation du cuivre solide $\text{Cu}_{(\text{s})}$ en oxyde de cuivre II $\text{CuO}_{(\text{s})}$, rapportée à une mole de dioxygène gazeux.

B.2-

a- Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1).

b- Calculer l'entropie standard de la réaction (1).

c- Exprimer, en fonction de la température T , l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_1$ de la réaction (1) en précisant l'unité.

d- De même, pour la réaction (2), calculer l'enthalpie standard ainsi que l'entropie standard.

e- Exprimer, pour la réaction (2), l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_2$ en fonction de T en précisant l'unité.

B.3- Tracer $\Delta_r G^\circ_1$ et $\Delta_r G^\circ_2$ en fonction de la température T .

Échelles : En abscisse : 1 cm pour 100 K.

En ordonnée : 1 cm pour 10 kJ.mol⁻¹

L'intersection des axes des abscisses et des ordonnées correspondra à 0 K pour l'axe des abscisses et -200 kJ.mol⁻¹ pour l'axe des ordonnées.

B.4- Calculer la pression minimale P_{O_2} nécessaire pour oxyder le cuivre solide $Cu_{(s)}$ en oxyde de cuivre I $Cu_2O_{(s)}$ à 298 K. Conclure.

B.5- On cherche à savoir si l'oxyde de cuivre I $Cu_2O_{(s)}$ est stable vis-à-vis de sa dismutation.

a- Écrire l'équation-bilan de l'équilibre de dismutation de l'oxyde de cuivre I $Cu_2O_{(s)}$ en cuivre métal $Cu_{(s)}$ et oxyde de cuivre II $CuO_{(s)}$ rapportée à une mole de $Cu_2O_{(s)}$. Cette équation-bilan sera notée réaction (3).

b- Quelle est l'influence de la pression à température constante sur cet équilibre ?

c- Montrer que $\Delta_r G^\circ_3 = 11,30 + 0,0172 T$ en kJ.mol⁻¹ pour la réaction (3).

d- Montrer que l'existence simultanée des trois solides est impossible.

Conclure quant à la dismutation de l'oxyde de cuivre I $Cu_2O_{(s)}$.

B.6- On cherche donc à compléter le diagramme précédent.

a- Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'oxyde de cuivre I $Cu_2O_{(s)}$ en oxyde de cuivre II $CuO_{(s)}$, notée réaction (4), rapportée à une mole de dioxygène gazeux.

b- Montrer que $\Delta_r G^\circ_4 = -292,0 + 0,2208 T$ en kJ.mol⁻¹ pour la réaction (4).

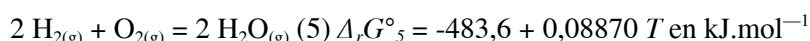
c- Porter sur le graphe précédent $\Delta_r G^\circ_4$ en fonction de T .

d- Hachurer le domaine d'existence de $Cu_2O_{(s)}$ et placer les espèces cuivre $Cu_{(s)}$ et oxyde de cuivre II $CuO_{(s)}$ dans leur domaine d'existence.

B.7- On fait passer sur du cuivre un courant d'air à 700 K sous 1 bar. Que doit-il se passer ?

(On rappelle que l'air est constitué de 20% de O_2 en pourcentage molaire).

B.8- Parmi les réducteurs possibles des oxydes métalliques, on peut utiliser soit le carbone C, soit le monoxyde de carbone CO, soit le dihydrogène H_2 . On souhaite dans cette question, utiliser le dihydrogène dont la réaction d'oxydation est :



On se place à 700 K.

a- Écrire l'équation bilan de la réaction de réduction de $CuO_{(s)}$ en $Cu_2O_{(s)}$ par le dihydrogène, notée réaction (6), rapportée à une mole de $Cu_2O_{(s)}$ et calculer la constante thermodynamique K° .

Conclure.

b- Écrire l'équation bilan de la réaction de réduction de $Cu_2O_{(s)}$ en $Cu_{(s)}$ par le dihydrogène, notée réaction (7), rapportée à une mole de $Cu_2O_{(s)}$.

On donne $K'^\circ \approx 10^7$ pour l'équilibre (7).

c- Les deux équilibres (6) et (7) peuvent-ils avoir lieu simultanément ? Que va-t-il se passer si on introduit progressivement du dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ dans un récipient initialement vide dans lequel on a placé de l'oxyde de cuivre II solide $CuO_{(s)}$? Expliquer.

PARTIE C : LE CUIVRE EN SOLUTION

Dans cette partie, la température sera prise égale à 298 K.

Données :

On prendra
