

CHIMIE

Durée: 2 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées, sous réserve des conditions définies dans la circulaire n°86-228 du 28 juillet 1986.

DONNEES TABULEES

Numéros atomiques H : 1 N : 7 O : 8 Cu : 29

Potentiels standards :
 $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,154 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,520 \text{ V}$
 A 25°C
 Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
 $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$

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

Zone de virage d'indicateurs colorés :

Rouge de méthyle [4 - 6]
 Bleu de bromothymol [6 - 8]
 Phénolphthaléine [8 - 10]

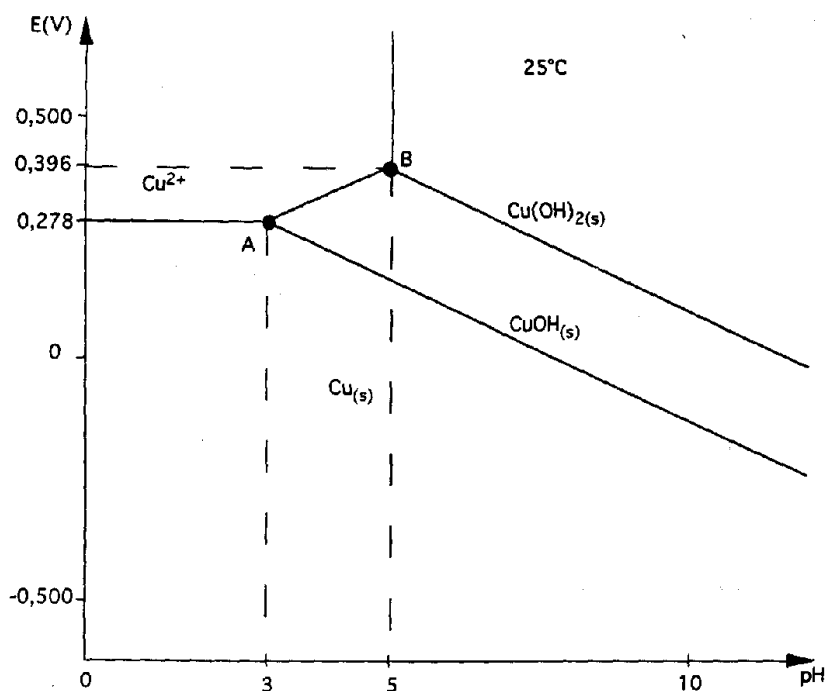
Concentration de référence $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) cuivre : 63,5 étain 118,7

Rayon atomique de l'étain $1,51 \times 10^{-10} \text{ m}$

Nombre d'Avogadro: $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Annexe : Diagramme "potentiel pH" de cuivre



Les parties 1, 11, III, IV et V sont indépendantes.,

PARTIE I. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

1. Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du cuivre, de l'ion cuivre II (ion cuivrique Cu^{2+}) et de l'ion cuivre I (ion cuivreux Cu^+).

2. a) Donner les formules de Lewis de l'ammoniac NH_3 et de l'eau H_2O et la géométrie de ces molécules d'après la méthode VSEPR.

b) Commenter les valeurs des angles HNH (107°) et HOH ($104^\circ 30'$) dans ces molécules à l'état gazeux.

PARTIE II. LA SOLUTION AQUEUSE D'AMMONIAC

1. Justifier la grande solubilité de NH_3 dans H_2O , en examinant les interactions entre les molécules.

2. a) Les solutions aqueuses d'ammoniac sont-elles acides ou basiques ?

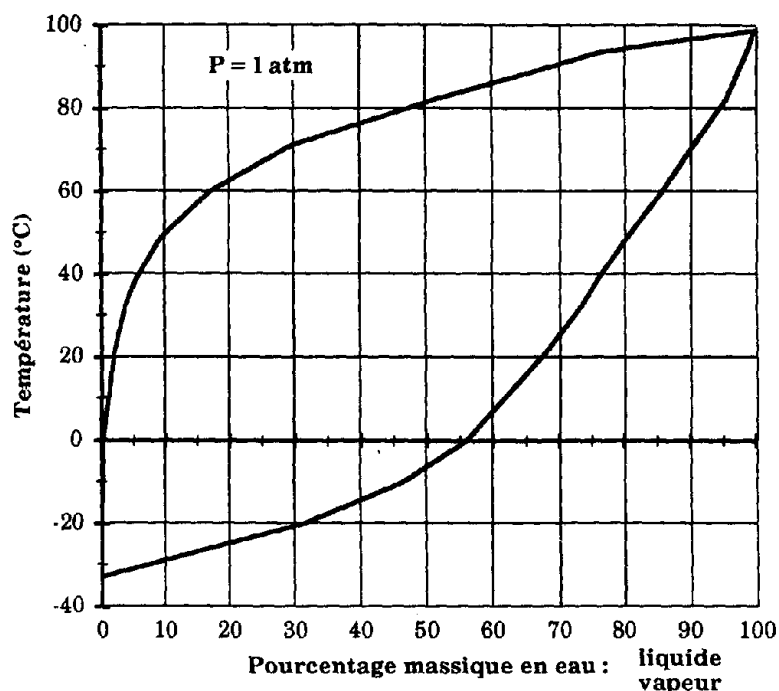
b) Proposer 3 méthodes de dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac par un acide fort et indiquer comment se traduit expérimentalement le point d'équivalence : on nommera les 3 techniques, on donnera si besoin l'allure des courbes à tracer (sans calcul), on indiquera la réaction du dosage et la relation utile à l'équivalence.

3. On étudie à présent un mélange liquide de 400 grammes contenant en masse 240 g d'eau et 160 g d'ammoniac. On donne ci-après le diagramme binaire isobare (1 atm) de ce mélange pour le changement de phases liquide-vapeur.

a) A quelle température apparaît la première bulle de vapeur et quelle est sa composition ? Conclusion ?

b) A 60°C quelle est la composition du liquide et celle de la vapeur en présence ? Quelles sont les masses de chacune des phases ?

c) A quelle température s'achève la vaporisation et quelle est la composition de la dernière goutte de liquide ?



PARTIE III. ETUDE DU CUIVRE EN SOLUTION AQUEUSE

Le diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C est donné en annexe où la concentration en ions cuivre II est égale à 10^{-2} mol/L.

1. Parmi les électrodes utilisées couramment au laboratoire de chimie, électrode au calomel saturée, électrode $\text{Ag} / \text{AgCl(s)} / \text{Cl}^-$, électrode de platine, électrode de verre, laquelle (ou lesquelles) utilisez-vous pour mesurer :

- a) le pH d'une solution aqueuse,
- b) le potentiel d'un couple redox dont les formes oxydée et réduite sont en solution.

Préciser dans chaque cas le rôle des électrodes choisies. Donner un schéma simplifié du montage.

2. Pourquoi le diagramme ne fait-il pas mention de l'existence de Cu^+ ? Ecrire la réaction traduisant l'instabilité de Cu^+ et calculer sa constante K.

3. Calculer le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu .
 - a) En utilisant le diagramme.
 - b) En utilisant les données tabulées.

4. Que se passe-t-il au point A entre les espèces Cu^{2+} et Cu ? Ecrire l'équation de la réaction de dismutation de CuOH . Grâce au diagramme, calculer le potentiel standard des Couples $\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}$ et CuOH/Cu puis la constante de l'équilibre de dismutation du cuivre (I). Expliquer l'influence du pH sur la position de cet équilibre.

5. Calculer le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ noté K_s .
6.
 - a) Les espèces étudiées sont-elles stables dans l'eau pure désoxygénée ?
 - b) Peut-on envisager une action du dioxygène de l'air dissous dans l'eau sur le cuivre (0) ?

PARTIE IV. ETUDE DU CUIVRE DANS L'AIR SEC

1. Ecrire l'équation [1] de la réaction d'oxydation du cuivre (0) par une demi-mole de dioxygène en oxyde de cuivre (I) puis celle [2] de la réaction d'oxydation de l'oxyde de cuivre (I) par une demi-mole de dioxygène en oxyde de cuivre (II).

2. On donne en kJ mol^{-1}

$$\Delta_r G_1^0 = -163,2 + 66,9 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_2^0 = -155,6 + 276,2 \times 10^{-3} T$$

entre 300 et 1200 K.

Le cuivre et ses oxydes sont solides et non miscibles dans cet intervalle.

a) Observe-t-on une évolution d'un système comprenant les trois solides en présence ? Si oui, justifier et préciser l'état final.

b) Le cuivre est-il oxydé à l'air sec à 350 K ? Si oui, indiquer la (les) forme(s) sous laquelle (lesquelles) se transforme le cuivre. On calculera dans un premier temps la pression de dioxygène nécessaire à l'établissement des équilibres [1] et [2].

3. Donner une interprétation à l'affirmation suivante : un morceau de cuivre est terni à l'air sec ; dans l'air humide il se couvre rapidement d'un dépôt appelé "vert-de-gris". Comment l'étude précédente (IV.2) est-elle nuancée ?

PARTIE V. STRUCTURE CRISTALLINE DU CUIVRE

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.). Le paramètre de maille est $a = 3,60 \times 10^{-10}$ m.

1. Dessiner la maille.
2. Donner le nombre d'entités par maille.
3. Décompter les sites octaédriques et tétraédriques. Sont-ils réguliers ?
4. Quelle est la masse volumique du cuivre ? Quelle est la compacité du cristal ? (on supposera le contact entre entités de cuivre supposées sphériques).
5. Quelle condition doit vérifier le rayon d'un atome étranger qui pourrait se loger dans un site tétraédrique ?
6. L'étain peut être incorporé au cuivre pour former du bronze de pourcentages en atomes de cuivre : 97% et en atomes d'étain 3%. Y-a-t-il substitution ou insertion ? Quels sont les pourcentages en masse ?