



## Concours GIC session 2016

Composition : **Chimie 1**

Durée : **3 Heures**



Institut National Polytechnique  
Félix Houphouët – Boigny  
SERVICE DES CONCOURS

Les calculatrices sont **autorisées**

*NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.*

*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 a été amené à prendre.*

### I. Autour de l'élément cuivre

#### I.1. L'atome

Le cuivre est l'élément de numéro atomique  $Z=29$ .

**I.1.1.** Donner la configuration électronique attendue d'après les principes d'élaboration de la classification périodique.

**I.1.2.** En fait, le cuivre présente une irrégularité dans cette structure. Il est en  $3d^{10}4s^1$ . Proposer une explication.

#### I.2. Le métal

Le cuivre cristallise dans le réseau cubique à faces centrées d'arête  $a = 360$  pm. Déterminer son rayon métallique puis sa masse volumique.  $M_{Cu} = 63,5$  g.mol<sup>-1</sup>; Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.

#### I.3. L'oxyde de cuivre

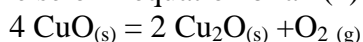
Le cuivre présente deux oxydes, le cuivreux  $Cu_2O$  et le cuivrique  $CuO$ . L'oxyde cuivreux existe sous la forme de cuprite.

Le cristal parfait de cuprite correspond à un réseau cubique centré d'ions  $O^{2-}$  et occupation du milieu de quatre des huit demi-diagonales du cube par  $Cu^+$  (positions alternées). Représenter la maille et retrouver la stœchiométrie, puis calculer la densité de ce cristal parfait.

$M(O) = 16$  g.mol<sup>-1</sup>;  $r_{Cu^+} = 26$  pm;  $r_{O^{2-}} = 135$  pm.

### II. Équilibre de dissociation de l'oxyde de cuivre (II)

On s'intéresse dans cet exercice à la dissociation de l'oxyde de cuivre (II)  $CuO$  en oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$  et en dioxygène selon l'équation bilan (1) :



L'oxyde de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (I) sont deux solides non miscibles, de volumes molaires négligeables, et le dioxygène est considéré comme un gaz parfait.

#### II.1. Variance du système

**II.1.1.** Calculer la variance  $\nu$  d'un système constitué par deux oxydes de cuivre et de dioxygène à l'équilibre chimique.

**II.1.2.** Cette valeur de  $\nu$  est-elle modifiée si le système initial est constitué d'oxyde de cuivre (II) seul ?

**II.1.3.** En partant d'oxyde de cuivre (II) seul, l'opérateur peut-il fixer indépendamment la température et le volume du système ?

**II.1.4.** En partant d'oxyde de cuivre (II) seul, l'opérateur peut-il fixer indépendamment la température et la pression du système ?

#### II.2. Grandeurs de réaction et état d'équilibre

On suppose dans cette partie que l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^0$  et l'entropie standard  $\Delta_r S_1^0$  sont indépendantes de la température.

**II.2.1.** Aux deux températures  $T_1$  et  $T_2$  ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre  $p_1$  et  $p_2$  suivantes :  $T_1 = 1\,223$  K ;  $p_1 = 4\,660$  Pa ;  $T_2 = 1\,323$  K ;  $p_2 = 29\,610$  Pa.

En déduire  $\Delta_r H_1^0$  et  $\Delta_r S_1^0$

**II.2.2.** On trouve dans la littérature pour la réaction (1) à  $T_3 = 1\,300\text{ K}$  :  $\Delta_r H_3^0(1\,300\text{ K}) = 279\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S_3^0(1\,300\text{ K}) = 202\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Comparer les valeurs trouvées en a) à celles de la littérature.

**II.2.3.** Dans un récipient de volume  $V = 10\text{ L}$ , maintenu à la température  $T_4 = 1\,273\text{ K}$ , on place :  
0,1 mole d'oxyde cuivrique  $\text{CuO(s)}$ , 0,01 mole d'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O(s)}$  et  $n$  moles de dioxygène.  
Calculer numériquement l'affinité initiale  $A_1$  du système dans les deux cas suivants :

( $\alpha$ )  $n = 0,01$  ; ( $\beta$ )  $n = 0,02$ .

Prévoir dans chacun des deux cas ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ), les quantités (exprimées en moles) des trois constituants à l'équilibre.

### II.3. Constante d'équilibre et influence de T et P

**II.3.1.** Calculer la constante d'équilibre  $K_3^0(1\,300\text{ K})$  de la réaction(1).

**II.3.2.** À partir d'un état d'équilibre chimique d'un système fermé constitué des deux oxydes de cuivre et de dioxygène à une température  $T$  et sous une pression  $P$ , prévoir qualitativement comment évolue le système lors d'une augmentation de température à pression constante.

**II.3.3.** Dans un réacteur thermostaté à  $T_3 = 1\,300\text{ K}$ , initialement vide de tout gaz, on introduit une quantité suffisante d'oxyde de cuivre (II) pour atteindre l'équilibre chimique correspondant à l'équation-bilan (1). Quelle est alors la pression  $P$  dans le réacteur ? Calculer l'affinité chimique du système (que l'on notera  $A_2$ ).

**II.3.4.** On impose alors brutalement une pression  $P'$  différent de  $P$ , à température  $T_3 = 1\,300\text{ K}$  constante. Exprimer littéralement l'affinité chimique (que l'on notera  $A_3$ ) du système juste après cette variation de pression, avant que le système chimique n'ait eu le temps d'évoluer, en fonction des données utiles.

**II.3.5.** La pression  $P'$  est toujours imposée, on laisse le système évoluer. Quel est l'état final du système en fonction de la valeur de  $P'$  ?

### II.4. Influence du volume V

On considère dans cette question un réacteur thermostaté à  $T_1 = 1\,300\text{ K}$ , de volume  $V$ , initialement vide de tout gaz, dans lequel on introduit une quantité  $n$  d'oxyde de cuivre (II)  $\text{CuO(s)}$ .

**II.4.1.** On prend toujours  $V = 10,0\text{ dm}^3$ .

- En admettant que l'équilibre chimique correspond à l'équation-bilan (1) soit atteint, quelle est la quantité de dioxygène formé ?
- En déduire la valeur minimale  $n_{\min}$  de  $n$  pour atteindre l'équilibre chimique.

**II.4.2.** On prend  $V = 10,0\text{ dm}^3$  et  $n = 5,00\cdot 10^{-2}\text{ mol}$ .

L'équilibre chimique est-il atteint ? Décrire le système à l'état final (quantité de matière et pression).

**II.4.3.** On ajoute au système précédent **b)**  $n' = 1,00\cdot 10^{-2}\text{ mol}$  de dioxyde de cuivre  $\text{CuO(s)}$ . Déterminer le nouvel état d'équilibre thermodynamique.

**II.4.4.** Même question en ajoutant au système **b)**  $n' = 1,00\cdot 10^{-2}\text{ mol}$  de dioxygène.

**II.4.5.** On introduit dans le réacteur à  $T_1 = 1\,300\text{ K}$  de volume  $V$  variable  $n = 5,00\cdot 10^{-2}\text{ mol}$  d'oxyde de cuivre (II).

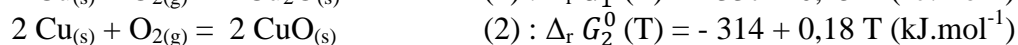
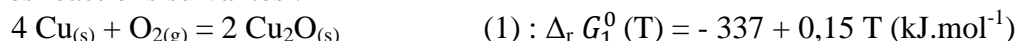
Tracer l'allure de la courbe donnant la pression  $P$  dans le réacteur à l'équilibre thermodynamique en fonction du volume  $V$  imposé (pour  $V$  variant de 0 à  $20\text{ dm}^3$ ), en précisant les valeurs de  $P$  et  $V$  au(x) point(x) particulier(s).

### III. Diagramme d'Ellingham du cuivre

Considérons l'oxydation du métal en son oxyde, suivant la réaction :  $\text{M} + \text{O}_2 = \text{Oxyde}$ .

**III.1.** Définir la variance  $v$  du système à l'équilibre. La calculer dans le cas où métal et oxyde sont dans des phases solides ou liquides non miscibles. Commenter le résultat obtenu.

Le cuivre métallique solide peut s'oxyder au contact du dioxygène de l'air pour donner deux oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ , suivant les réactions suivantes :



Tous les calculs thermodynamiques seront réalisés pour un coefficient stœchiométrique égal à l'unité et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

**III.2.** Définir en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

**III.3.** Préciser les degrés d'oxydations du cuivre dans  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ .

Préciser les domaines d'existence relatifs du métal et de son oxyde vis-à-vis des droites référencées (1) et (2) qu'on aura tracé sommairement sur la copie. (se limiter aux domaines de température où les composés demeurent solides)

**III.4.** Ecrire l'équilibre d'oxydation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$  qui sera noté (3).

Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_3^0(T)$  en fonction de T ; tracer ses variations en précisant les domaines d'existence respectifs de chacun des oxydes.

**III.5.** L'équilibre de dismutation de l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique et en métal s'écrit :



**III.5.1.** Exprimer numériquement la loi de variation de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_4^0(T)$  en fonction de T ; analyser le résultat obtenu.

**III.5.2.** Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante, sur l'équilibre (4) ?

**III.5.3.** Quelle est la variance de cet équilibre ? Montrer que l'existence simultanée des trois solides est impossible. Qu'est-il possible de conclure sur la dismutation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ?

**III.5.4.** Corriger si nécessaire) les domaines d'existence des différentes espèces solides.

### Données thermodynamiques :

Elément ou Composé	Enthalpie standard de formation à 298K $\Delta_f H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Entropie standard à 298 K : $S^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Température de fusion $T_f$ en K	Enthalpie molaire standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^0$ en kJ.mol <sup>-1</sup>
$\text{Cu}_{(s)}$	0	33,2	13356	13,0
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	- 168,5	93,1	1508	56,1
$\text{CuO}_{(s)}$	- 157,0	42,6	1600	
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,2		
$\text{H}_{2(g)}$	0	130,6		
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 241,8	188,7		