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 63Cu et 30,8% pour le 65Cu.
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(K) = t(°C) + 273.
Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard indépendantes de la température.

	Cu(s)	H_2(g)	O_2(g)	H_2O(g)	Cu_2O(s)	CuO(s)
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})				-241,8	-168,6	-157,3
$S°_m$ (J.K^{-1}.mol^{-1})	33,32	130,6	205,1	188,8	93,17	42,65

R = 8,314 J.K^{-1}.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 $Cu_{(s)}$ en oxyde de cuivre I $Cu_2O_{(s)}$, rapportée à une mole de dioxygène gazeux.
- Réaction (2) : réaction d'oxydation du cuivre solide $Cu_{(s)}$ en oxyde de cuivre II $CuO_{(s)}$, 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 $\Delta_r G°_1$ 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 $\Delta_r G°_2$ en fonction de T en précisant l'unité.

B.3- Tracer $\Delta_r G°_1$ et $\Delta_r G°_2$ 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_{O2} 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 $\Delta_r G°_3 = 11{,}30 + 0{,}0172\ T$ 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 $\Delta_r G°_4 = -292{,}0 + 0{,}2208\ T$ en kJ.mol^{-1} pour la réaction (4).

c- Porter sur le graphe précédent $\Delta_r G°_4$ 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 :

$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(g)}$ (5) $\Delta_r G°_5 = -483{,}6 + 0{,}08870\ T$ en kJ.mol^{-1}
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 $K'° \approx 10^7$ 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 :

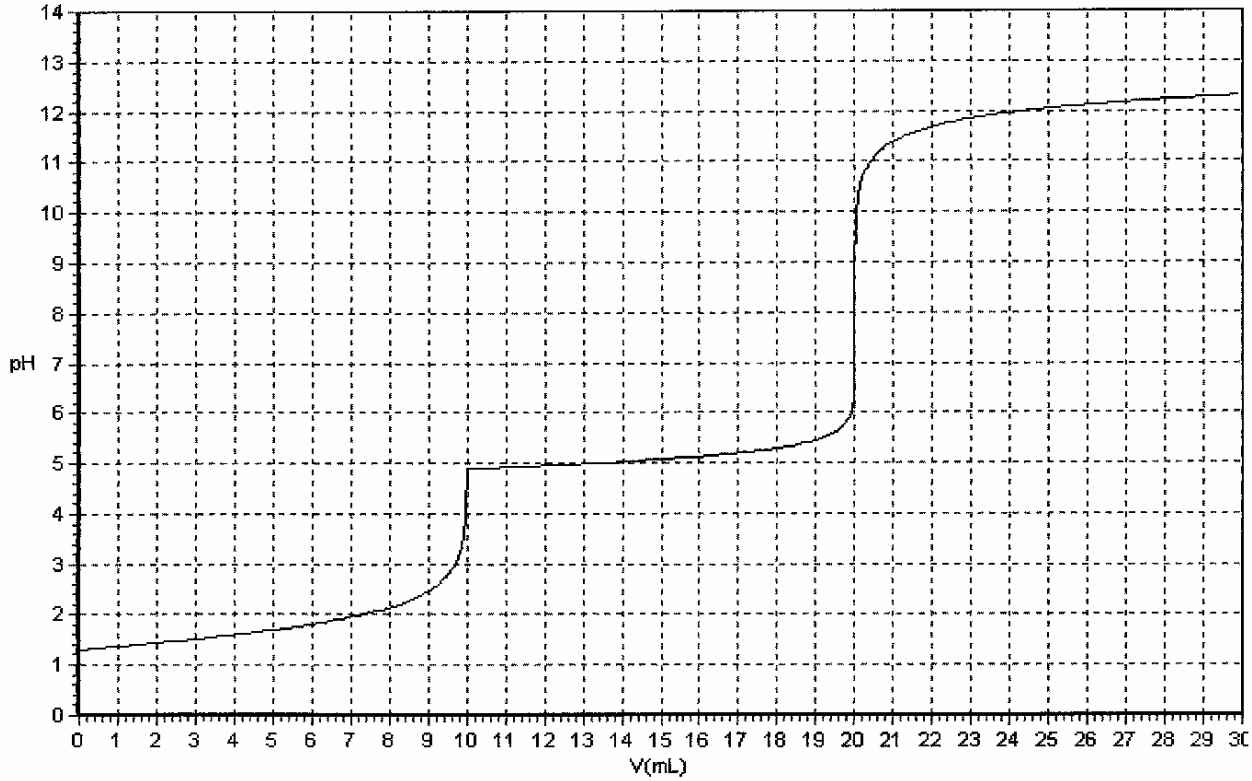
On prendra $\frac{RT}{F}\ln(x) = 0{,}06\log(x)$.

Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
Masse molaire atomique du cuivre : $M_{Cu} = 63{,}5$ g.mol^{-1}.

C.1- On considère 1 litre d'une solution de nitrate de cuivre II, (Cu^{2+} + 2 NO_3^-) de concentration $C_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
L'ion Cu^{2+} s'entoure en fait spontanément de 6 molécules d'eau pour former une espèce $Cu(H_2O)_6^{2+}$ appelé ion Cu^{2+} hydraté, capable de céder un proton H^+ en réagissant sur l'eau.
a- Comment appelle-t-on une espèce capable de céder un proton ?
b- Donner la base conjuguée de l'ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$.
c- Écrire l'équation bilan de la réaction de l'ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$ avec l'eau.
d- Le *pH* de la solution obtenue vaut 4,6.
Déterminer le pK_a de l'acide faible $Cu(H_2O)_6^{2+}$. (On pourra écrire $Cu(H_2O)_6^{2+}$ sous la forme AH).

C.2- Lorsque l'on augmente le *pH*, l'ion Cu^{2+} peut donner un précipité de $Cu(OH)_{2(s)}$ de produit de solubilité $K_{s1} = 10^{-20}$.
a- Déterminer le *pH* de début d'apparition de $Cu(OH)_{2(s)}$ dans la solution de nitrate de cuivre (II), (Cu^{2+} + 2 NO_3^-) de concentration $C_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
b- Montrer alors que l'on peut négliger l'acidité de l'ion Cu^{2+} hydraté pour l'étude de la précipitation de $Cu(OH)_{2(s)}$.
<u>Dans la suite du problème, on néglige de fait l'acidité de l'ion Cu^{2+}.</u>

C.3- <u>Dosage d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 et de nitrate de cuivre II $Cu(NO_3)_2$</u>.
On réalise le dosage pH-métrique de 10 mL d'une solution d'acide nitrique (H_3O^+ + NO_3^-), acide fort, et de nitrate de cuivre II (Cu^{2+} + 2 NO_3^-) par une solution de soude (Na^+ + OH^-) à 0,10 mol.L^{-1}.
La courbe du dosage est visualisée ci-dessous.



<u>Courbe *pH*-métrique du dosage de 10 mL d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 (H_3O^+ + NO_3^-) et de nitrate de cuivre II $Cu(NO_3)_2$ (Cu^{2+} + 2 NO_3^-) par la soude NaOH (Na^+ + OH^-) à 0,10 mol.L^{-1}.</u>

a- Quelles sont les électrodes utilisées pour un dosage pH-métrique ?

b- En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce dosage et calculer leur constante d'équilibre.

c- Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.

d- Donner par lecture graphique, les valeurs des deux volumes équivalents.

e- Calculer la concentration C_1 en acide nitrique ($H_3O^+ + NO_3^-$) et la concentration C_2 en ions cuivre II Cu^{2+} de la solution initiale.

f- Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe, la valeur du produit de solubilité de $Cu(OH)_{2(s)}$.

C.4- Étude du diagramme E-pH du cuivre.
On donne en annexe le tracé du diagramme E-pH du cuivre tracé pour une concentration de travail C_T en espèces solubles, à déterminer. **Ce diagramme sera rendu avec la copie.**
Seules les espèces au degré II ont été placées.
Les espèces Cu, $Cu(OH)_2$ et Cu_2O sont solides.
Données : Produit de solubilité de $Cu(OH)_{2(s)}$: $K_{s1} = 10^{-20}$.
$E°_4$ ($O_{2(g)}/H_2O$) = 1,23 V. $E°_5$ ($H^+/H_{2(g)}$) = 0,00 V.

a- À l'examen du diagramme E-pH, montrer que la concentration de travail C_T en espèces solubles est égale à 0,10 mol.L^{-1}.
On utilisera cette valeur dans la suite du problème.

b- Placer les espèces $Cu_{(s)}$ et $Cu_2O_{(s)}$ sur le diagramme *E-pH* en justifiant votre réponse.

c- Placer sur le diagramme les deux droites correspondant aux couples de l'eau, les pressions partielles des gaz étant égales à 1 bar. On donnera au préalable les deux équations des droites.
En déduire les espèces du cuivre stables dans l'eau.

d- Retrouver avec l'aide du diagramme *E-pH*, le potentiel standard $E°_1$ du couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$.

e- Les deux espèces Cu^{2+} et $Cu_{(s)}$ font partie aussi des couples Cu^{2+}/Cu^+ et $Cu^+/Cu_{(s)}$ de potentiels standard $E°_2(Cu^{2+}/Cu^+)$ = 0,16 V et $E°_3(Cu^+/Cu_{(s)})$ = 0,52 V.
Retrouver par le calcul le potentiel standard $E°_1$ du couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$.

f- Tracer sur le diagramme *E-pH*, les droites frontières pour le couple Cu^{2+}/Cu^+ et pour le couple $Cu^+/Cu_{(s)}$ pour une concentration en espèces solubles C_T = 0,10 mol.L^{-1} et placer les espèces Cu^{2+}, Cu^+, et $Cu_{(s)}$.

g- L'ion Cu^+ est-il stable en solution aqueuse ? Justifier.

Quel phénomène subit l'ion Cu^+ ?
Écrire l'équation bilan de la réaction subie par l'ion Cu^+ et calculer sa constante $K°$.

h- Calculer la valeur maximale possible de la concentration en ions Cu^+ dans une solution à 0,1 mol.L^{-1} en ions Cu^{2+}.

i- Calculer avec l'aide du diagramme, le produit de solubilité K'_{s2} de $Cu_2O_{(s)}$ défini comme la constante d'équilibre de la réaction :

$$\frac{1}{2}\, Cu_2O_{(s)} + \frac{1}{2}\, H_2O = Cu^+ + OH^- . \quad K'_{s2}.$$

C.5- <u>Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre II.</u>

On considère 1 litre d'une solution aqueuse désaérée de sulfate de cuivre II ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) de couleur bleue, couleur de l'ion Cu^{2+}, et on provoque l'électrolyse de cette solution en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans la solution jusqu'à la disparition de la couleur bleue. On constate une augmentation de la masse de la cathode de 0,635 g. On rappelle qu'à la cathode, il y a une réduction et à l'anode une oxydation. L'ion SO_4^{2-} est un ion indifférent pour l'électrolyse.

a- Quelles sont les espèces réductibles dans la solution ?
En déduire la demi-équation de réduction qui se produit à la cathode.

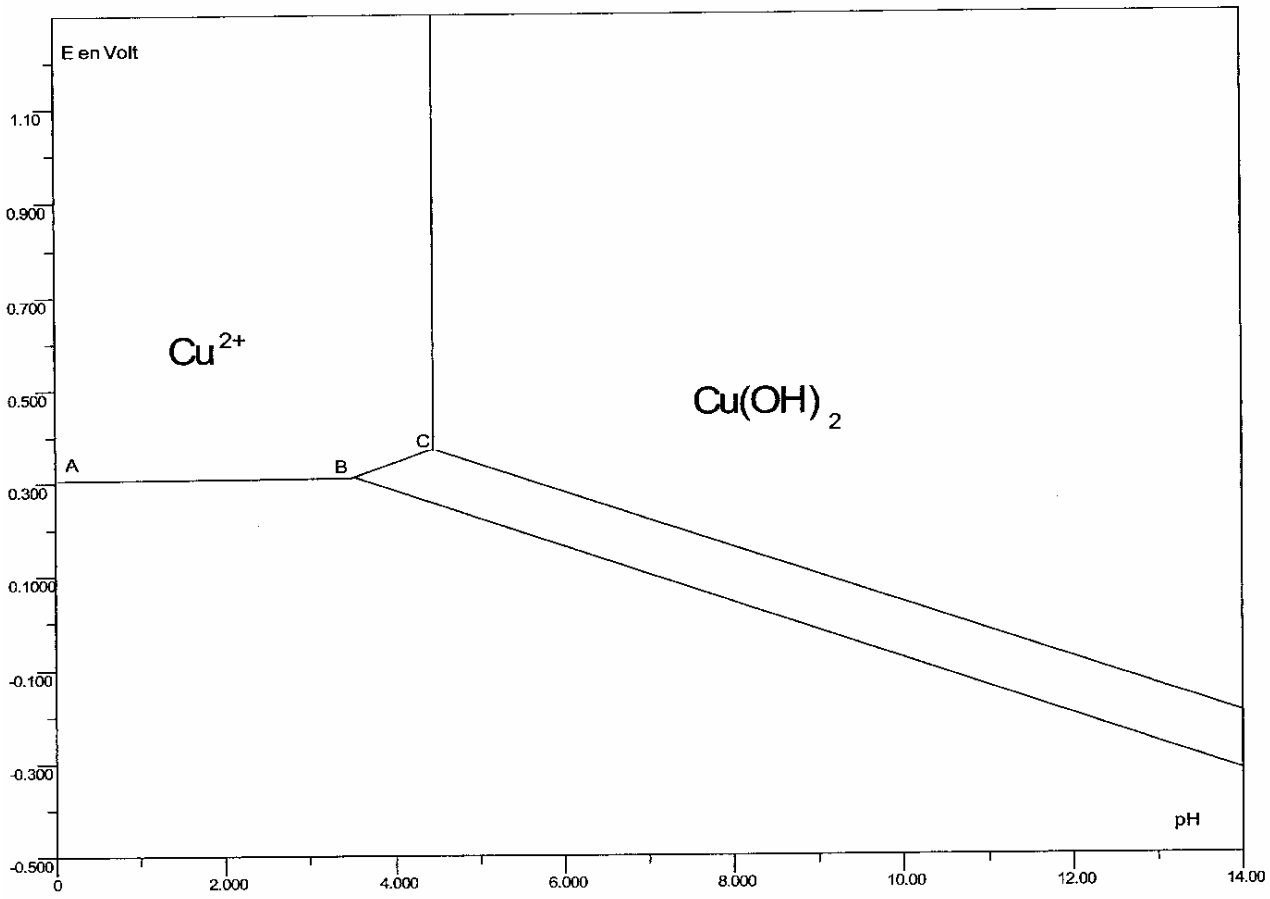
b- De même, en analysant les espèces oxydables en solution, écrire la demi-équation d'oxydation qui se produit à l'anode sachant qu'il se dégage du dioxygène gazeux.

c- En déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.

d- Calculer la concentration en ions H^+ apparus et calculer le *pH* de la solution.

Fin de l'énoncé

ANNEXE : Diagramme E-pH du cuivre
à rendre avec la copie



Les coordonnées des points A, B et C sont données ci-dessous :

A : pH = 0,0 et E = 0,31 V
B : pH = 3,5 et E = 0,31 V
C : pH = 4,5 et E = 0,37 V