



Concours GMEC session 2015

Composition : **Chimie 1**

Durée : **3 Heures**

PREMIÈRE PARTIE : AUTOUR DE L'ÉLÉMENT CUIVRE

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

I.1. Propriétés structurales

I.1.1. 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^+).

I.1.2. Donner les formules de Lewis de l'ammoniac NH_3 et de l'eau H_2O ainsi que la géométrie de ces molécules d'après la méthode VSEPR.

I.1.3. Commenter les valeurs des angles $\widehat{\text{H}\text{N}\text{H}}$ (107°) et $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$ ($104^\circ 30'$) dans ces molécules à l'état gazeux.

I.2. Solution aqueuse d'ammoniac

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

I.3. Structure cristalline du cuivre

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc).

Le paramètre de maille est $a = 3,60 \cdot 10^{-10}$ m.

I.3.1. Dessiner la maille

I.3.2. Donner le nombre d'entités par maille.

I.3.3. Décompter les sites octaédriques et tétraédriques. Sont-ils réguliers ?

I.3.4. Quelle est la masse volumique du cuivre ? Quelle est la compacité du cristal ? (on supposera le contact entre entités de cuivre supposées sphériques).

I.3.5. Quelle condition doit vérifier le rayon d'un atome étranger qui pourrait se loger dans un site tétraédrique ?

I.3.6. L'étain peut être incorporé au cuivre pour former le bronze (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 ?

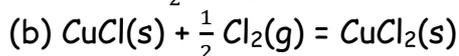
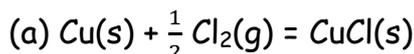
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : cuivre : 63,5 ; étain : 118,7

Rayon atomique de l'étain : $1,51 \cdot 10^{-10}$ m.

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

DEUXIEME PARTIE : AUTOUR DES CHLORURES DE CUIVRE

L'action du dichlore sur le cuivre conduit à étudier les deux réactions équilibrées suivantes :



II.1. Etablir, en fonction de la température, la variation de l'enthalpie libre standard de ces deux réactions.

II.2. Représenter sur un même graphique les relations précédentes en fonction de la température (on se limitera à l'intervalle de 0 à 400 °C).

II.3. Préciser la nature des domaines d'équilibres et déterminer la zone d'existence de chaque espèce. Justifier votre réponse.

II.4. Montrer que CuCl solide ne se dismute pas en Cu(s) + CuCl₂(s) quelle que soit la température.

II.5. Du chlore, sous la pression constante de 1,5 bar, circule dans un tube en cuivre à la température de 300 °C.

Le métal est-il attaqué ? Si oui, quels sont les produits formés ? Obtient-on le même résultat à 0°C ?

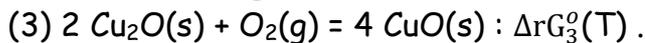
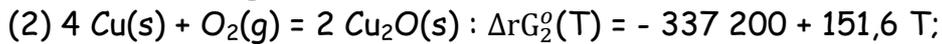
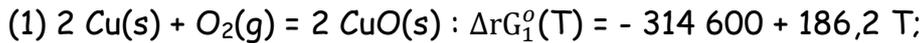
Donnés :

Grandeurs thermodynamiques standards considérées comme constantes entre 0 et 400°C.

	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	S° (en J.K ⁻¹ . mol ⁻¹)
Cu(s)	0	33,2
CuCl(s)	-137	87,6
CuCl ₂ (s)	-218,3	108,2
Cl ₂ (g)	0	223

TROISIEME PARTIE : DIAGRAMME D'ELLINGHAM DU CUIVRE

On considère les réactions :



Les enthalpies libres standard de réaction sont fournies en J. mol^{-1} .

III.1. Rappeler brièvement les caractéristiques du diagramme d'Ellingham : grandeur portée en ordonnée, grandeur portée en abscisse, courbes dessinées et leur allure.

III.2. Déterminer l'expression numérique de $\Delta_r G_3^0(T)$.

III.3. Etude de la dismutation de l'oxyde de cuivre (I).

III.3.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dismutation de cuivre (I) en cuivre et en oxyde de cuivre (II).

III.3.2. Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^0(T)$ de la réaction de dismutation.

III.3.3. Conclure sur la stabilité thermodynamique de Cu_2O .

III.3.4. Dans une enceinte vide de volume invariable égal à 0,5 litre, maintenue à 700 K, on introduit 0,1 mole de $\text{CuO}(s)$ et 0,05 mole de $\text{Cu}(s)$.

Déterminer l'état final du système.

III.4. Tracer le diagramme d'Ellingham du cuivre et de ses oxydes en reportant les points correspondant aux équations (1), (2) et (3) pour T appartenant à l'intervalle $[500 ; 200 \text{ K}]$.

III.5. Quelles modifications faut-il apporter au diagramme précédent dans le domaine où la température T est supérieure à la température de fusion, $T_{\text{fus}}(\text{Cu},s)$ du cuivre égale à 1356 K ?

III.6. Définir les espèces stables dans chaque domaine.

Préciser et justifier s'il s'agit de domaine d'existence.