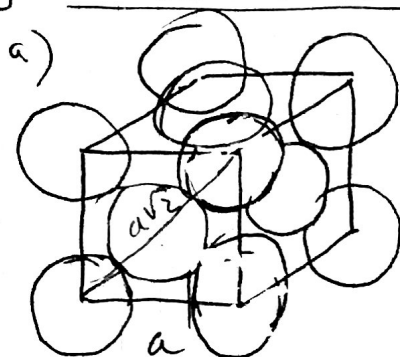


Exercice 1 : Cuivre

A Structure cristalline.



b) Modèle des sphères dures avec contact sur les diagonales des faces centrées.

$$\text{donc } 4R_{\text{Cu}} = a\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow R_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

c) Population de cuivre : $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$ atomes de Cu.

d) Compacité : proportion d'espace occupé par les sphères dures rapportée à l'espace disponible dans la maille.

$$\text{donc : } C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R_{\text{Cu}}^3}{a^3} = \frac{16\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = \frac{\pi}{12} 2\sqrt{2}$$

$$\text{A.N. : } C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Rq. Il s'agit du maximum de compacité envisageable pour des sphères dures de rayons identiques.

e) Établir! $\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times M_{\text{Cu}}}{N_A \times a^3} \rightarrow \text{masse d'1 atome}$

B - Passage du minerai au métal.

Chalcopysite : Cu Fe x Sy

pourcentages
massiques

$$x_{\text{Cu}} \equiv \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{S}}} = \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}} + xM_{\text{Fe}} + yM_{\text{S}}} \approx 0,33$$

$$x_{\text{Fe}} \equiv \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{S}}} = \frac{xM_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}} + xM_{\text{Fe}} + yM_{\text{S}}} < 0,33$$

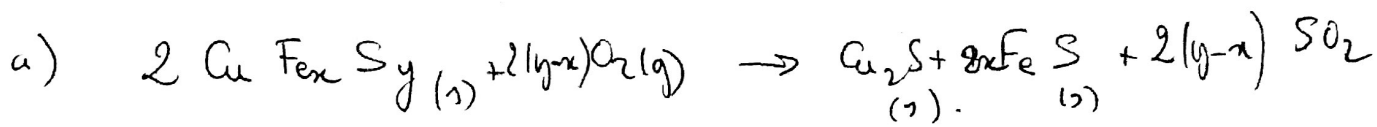
$$x_{\text{S}} \equiv \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{Cu}} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{S}}} = \frac{yM_{\text{S}}}{M_{\text{Cu}} + xM_{\text{Fe}} + yM_{\text{S}}} \approx 0,33$$

avec $M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g/mol} \Rightarrow xM_{\text{Fe}} + yM_{\text{S}} \approx 2M_{\text{Cu}} = 127,1 \text{ g}$

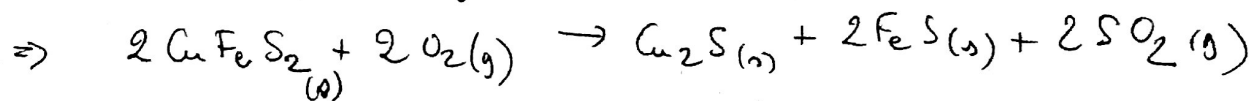
et donc $xM_{\text{Fe}} \lesssim M_{\text{Cu}} \Rightarrow x \lesssim \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{63,55}{55,84} \approx 1,15$

ou $yM_{\text{S}} \gtrsim M_{\text{Cu}} \Rightarrow y \gtrsim \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{S}}} = \frac{63,55}{32,06} \approx 1,98$

qui implique : $x = 1$ et $y = 2$



b) valeurs entières $x=1$ et $y=2$



$$d) \quad Q \equiv \frac{a(\text{SO}_2) a(\text{Cu})^2}{a(\text{Cu}_2\text{S}) a(\text{O}_2)} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}\right) \times 1^2}{1 \times \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)}$$

puisque l'activité d'un solide pur dans sa phase est unitaire et que l'activité d'un gaz dans un mélange idéal est $\frac{P}{P^\circ}$.

e) Elles sont nulle car il s'agit des corps purs simples de référence des éléments Cuivre et oxygène.

$$f) \text{ Loi de Hess: } \Delta_r H_{(2)}^\circ = \sum_i \Delta_f H_i^\circ$$

Application numérique: $\Delta_r H_{(2)}^\circ = -297 - (-80)$

$$\Delta_r H_{(2)}^\circ = -217 \text{ kJ/mol de degré d'avancement.}$$

Le signe négatif indique que la réaction est exothermique dans le sens de l'écriture.

g) Loi de Hess relative aux entropies molaires:

$$\Delta_r S_{(2)}^\circ = \sum_i S_i^\circ = 248 + 2 \times 33 - (205 + 121)$$

$$\Delta_r S_{(2)}^\circ = 314 - 326 = -12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

commentaire: assez faible car 1 mol de gaz donne 1 mol de gaz ($\Delta_f G^\circ = 0$).

$$h) \quad \Delta_r G_{(2)}^\circ \equiv \Delta_r H_{(2)}^\circ - T \Delta_r S_{(2)}^\circ \quad \forall T \text{ puisque l'on considère que les enthalpies et entropies standard de réaction sont indépendantes de la température (approx d'Ellingham).}$$

i) Loi de Vant'Hoff ou expression thermodynamique de la loi de Guldberg et Waage.

$$\Delta_r G_{(2)}^\circ(T) = -RT \ln K_2(T)$$

$$\Rightarrow K_2(T) = \exp \left(\frac{T \Delta_r S_{(2)}^\circ - \Delta_r H_{(2)}^\circ}{RT} \right)$$

j) la pression partielle de O_2 dans l'air est d'environ 0,2 bar puisque l'air contient environ 20% de O_2 et 80% de N_2 .

En utilisant le modèle de gaz parfait et en considérant que le sulfure de cuivre occupe 1 volume négligeable devant le volume total disponible V :

$$n_{1(0)}(O_2) = \frac{P_{O_2} \times V}{RT}$$

$$\text{et comme } K_2(T) = \frac{P_{SO_2 \text{ eq}}(T)}{P_{O_2 \text{ eq}}(T)} = \frac{n_{SO_2 \text{ eq}} \times \frac{RT}{V}}{n_{O_2 \text{ eq}} \times \frac{RT}{V}} = \frac{n_{SO_2 \text{ eq}}}{n_{O_2 \text{ eq}}}$$

On peut écrire par conservation de la matière :

$$K_2(T) = \frac{n_{2 \text{ eq}}}{n_{1(0)} - n_{2 \text{ eq}}} \text{ soit } (n_1 - n_2) K_2 = n_2$$

$$n_1 K_2 = n_2 (1 + K_2) \Leftrightarrow n_2 = n_1 \times \frac{K_2}{1 + K_2}$$

Nous remarquons que nous avons toutes les informations numériques excepté le volume V pour obtenir n_2 numériquement.

k) (*) loi de modération de Lechâtelier : si $T \nearrow$ alors le système chimique déplace son équilibre dans le sens endothermique pour s'opposer à l'augmentation de température soit le sens retour.

(*) La quantité de Cu_2S (solide) n'est pas 1 paramètre d'équilibre donc pas de déplacement d'équilibre.

(*) Pas de déplacement notable si on augmente la pression car $\Delta \nu_g = 0$ le sens de déplacement, une mole de gaz est remplacée par 1 mole de gaz !



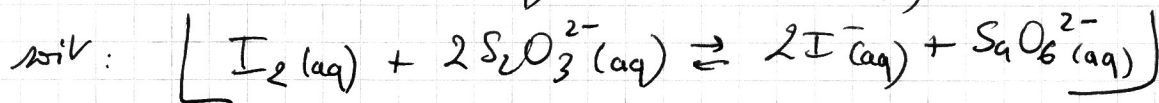
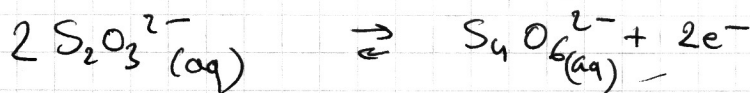
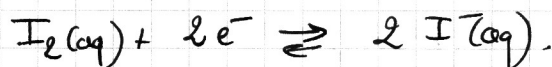
C.3) a) $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-2} \text{ mol/l} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}}$ (constante d'autoprotolyse de l'eau)
avec $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

ainsi: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12} \text{ mol/l}$ et $\text{pH} = 12$. (- log $[\text{H}_3\text{O}^+]$).
(points à grappiller au concours!).

b) Il est intéressant de savoir que le diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ donne à une solution une coloration d'autant plus orangée qu'elle en contient et que, pour les plus faibles quantités, l'empois d'amidon prend une couleur bleutée en sa présence.

les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sont oxydés par le diiode I_2 pour donner $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tétrathionate) et $\text{I}^-(\text{aq})$

On peut donc équilibrer la réaction redox à partir de 1/2 réactions:



c) On peut obtenir la valeur de la constante de réaction par NERNST et la connaissance des potentiels standard.

$$E_{\text{red}} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + 0,03 \log_{10} \frac{[\text{I}_2]_{\text{eq}}}{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2} \quad (5)$$

$$E_{\text{red}} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ + 0,03 \log_{10} \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{eq}}^2} \quad (6)$$

$$\text{or } K_7 = \frac{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{I}_2]_{\text{eq}} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{eq}}^2} \quad (7)$$

et (6)-(5) donnent: $0 = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ - E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + 0,03 \log(K_7)$
 $\Rightarrow \log(K_7) = \frac{0,62 - 0,09}{0,03} = \frac{0,53}{0,03} \approx 18 \quad K_7 \approx 10^{18}$

la réaction de dosage est donc très nettement quantitative !

- d) la quantité de matière de thiosulfate ajoutée à l'équivalence du dosage est de $n_3 = c_3 v_3$ (avec v_3 en litres)
donc la quantité de I_2 dosée est deux fois moindre (en accord avec les coefficients stoechiométriques de l'équation-bilan).

$$\text{soit } n_{I_2} = \frac{n_3}{2} = \frac{c_3 v_3}{2}$$

- e) la quantité de Cu^{2+} obtenus par dissolution est le double de la quantité de I_2 formée avec les ions iodures

ainsi $m_{Cu^{2+}}$ dans le volume v_1 prélevé est de $c_3 v_3$
et donc 20x plus dans le volume total V_f de S_1

$$\Rightarrow m_{Cu^{2+}} = 20 \times c_3 v_3$$

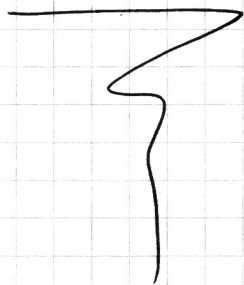
- f) En considérant que tout le $Cu(s)$ s'est bien dissout dans l'acide nitrique, cela correspond à 1 masse de cuivre de $m_{Cu} = m_{Cu} \times M_{Cu} = 20 \times c_3 \times v_3 \times M_{Cu}$

$$(M_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol})$$

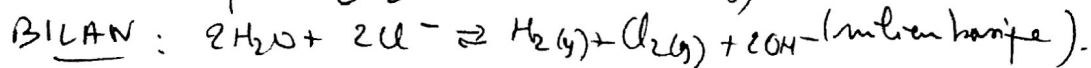
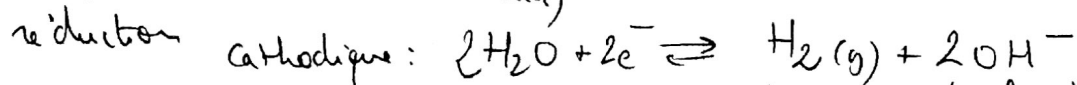
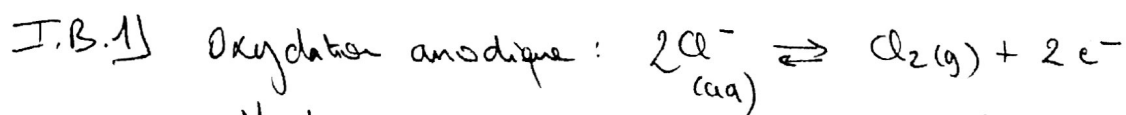
L'application numérique donne: $m_{Cu} = 20 \times 2,5 \cdot 10^{-2} \times 11 \cdot 10^{-3} \times 63,5$
 $m_{Cu} \approx 0,35 \text{ g}$

Soit 1 pourcentage massique dans le laitron de:

$$\% Cu = \frac{m_{Cu}}{m} = \frac{0,35 \text{ g}}{0,5 \text{ g}} = \underline{70\%}$$



Exercice ② : Production de Cl_2 et NaOH par électrolyse à diaphragme



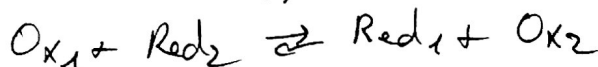
I.B.2) On ne nous précise pas le pH. Donc on doit choisir entre les conditions standard correspondant à $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/l}$ ou bien $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol/l}$. (qui sont des hypothèses $\neq$ puisque $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à $T = 298 \text{ K}$)

Tel que nous avons écrit l'équilibre (avec OH^-) nous devons être logiques et choisir la seconde hypothèse.

donc $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}(\text{pH}=14) = -0,06 \times 14 = -0,84 \text{ V}$

et $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}(\text{pH}) = +1,36 \text{ V}$.

et lorsqu'une réaction s'écrit :



on peut écrire :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -n F (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

(Guldberg et Waage.
(ou Van't Hoff))

soit $\ln K = \frac{n F (E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT} \Leftrightarrow \log_{10} K = \frac{n}{0,06} (-0,84 - 1,36)$ (2) 2 mol d'e⁻ échangés.

$$\Rightarrow \log_{10}(K) = \frac{-2 \times 2,2}{0,06} = \frac{-4,4}{0,06} \approx -73$$

et $K = 10^{-73}$

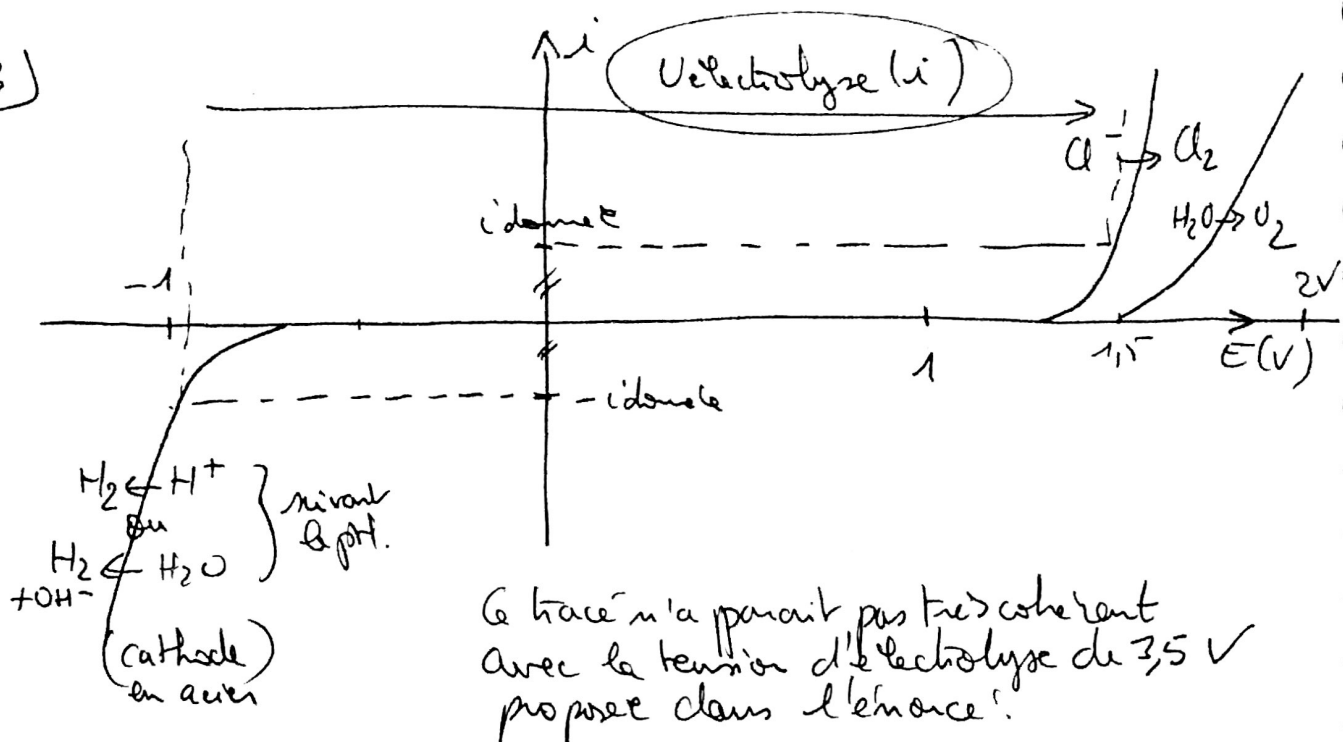
Cette réaction n'est donc pas du tout "spontanée" dans ce sens et il faudra apporter de l'énergie électrique pour la réaliser ($\rightarrow$ inverse).

Rq : Si on avait travaillé à $\text{pH}=0$ sur la réaction : $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ alors sa constante d'équilibre K' vaudrait :

$$\log_{10} K' = \frac{-2 \times (+1,36)}{0,06} = \frac{-2,72}{0,06} \approx -45$$

(le rapport entre K' et K vaut naturellement $K_e^2 = (10^{-14})^2 = 10^{-28}$ / à confirmer en comparant les 2 équations - In bon).

I.B.3)



Si on impose 1 tension trop forte, la réaction d'oxydation $H_2O \rightarrow O_2$ se fera de manière concomitante et il faut l'éviter. Si Cl^- était en concentration faible (ce qui n'est pas du tout le cas!) alors il y aurait de plus 1 saturation de l'intensité qui conduirait carrément à 1 prépondérance de production de O_2 !

I.B.4)

Le couple Cl^-/Cl_2 a 1 potentiel standard de 1,36 V et n'est pas sensible au pH : on remarque donc l'absence de surtension sur l'énodo en ruthénium. Par contre le potentiel standard de O_2/H_2O est de 1,23 V à pH=0 et $1,23 - 0,05 \text{ pH}$ V/pH donc $\exists$ 1 forte surtension pour cette réaction sur l'électrode de ruthénium.

Sans cela c'est du dioxygène que l'on produirait. (La cinétique a inverse l'ordre des réactions que prédit la thermodynamique seule).

I.B.5)

le nombre de moles de Cl_2 occupant 1 m^3 à 25°C et sous 1 bar vaut :

$$n_{Cl_2} = \frac{10^5 \times 1}{8,31 \times 298} \approx \frac{100000}{2475} \approx 40 \text{ mol}$$

soit 2x plus de mol d' e^- portant la charge totale de $2 \times 40 \times 96500 = 7,72 \cdot 10^6 \text{ C}$

nécessitant une différence de potentiel de 3,5 V du l'énergie nécessaire (si le rendement était de 100%) : 27.11 J

Et comme le rendement faradique n'est que de 75%, l'énergie délivrée sera de : $\frac{4}{3} \times 27 = 36 \text{ MJ}$

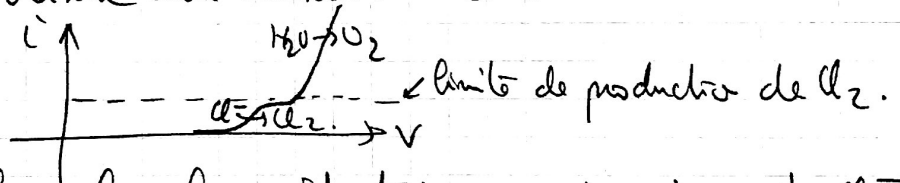
I.B. 6) Une diminution de la concentration de Cl^- peut avoir deux effets :

- 1 déplacement des potentiels de Nernst dans les conditions expérimentales
- 1 saturation en intensité due à 1 phénomène de diffusion si elle diminue bcp.

Avec Nernst: $E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{(P_{\text{Cl}_2}/P_0)}{[\text{Cl}^-]^2/4}$

Donc si $[\text{Cl}^-] \downarrow$ $E \nearrow$ et la demi-courbe intensité-potentiel de la réaction $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ va finir par dépasser le mur de l'eau. Auquel cas le bilan d'électrolyse sera "l'analyse" de l'eau et non la production de Cl_2 . (production de O_2 à la place)

Si la concentration diminue bcp, on atteindra également 1 limite de diffusion dans la couche de Nernst et l'abondance de H_2O favorisera cette deuxième réaction :



I.B. 7] B est la fore la plus réductrice envisagée soit Cl^- .

A peut se dissimuler donc il s'agit de Cl_2 .

C et D sont des espèces d'1 m couple acide/base dont C est la fore acide donc C est HClO et D est ClO^- .

On s'aperçoit donc que le domaine de stabilité de $\text{Cl}_2(\text{g})$ s'arrête à $\text{pH} \approx 7,5$: au delà l'espèce Cl_2 se transforme en $\text{HClO} + \text{Cl}^-$ puis en $\text{Cl}^- + \text{ClO}^-$ aux pH élevés.

Donc Cl_2 instable en présence importante de OH^-

I.B. 8] La frontière verticale entre C et D correspond à 1 égalité de concentration (905 mol/l) pour HClO et ClO^- en solution.

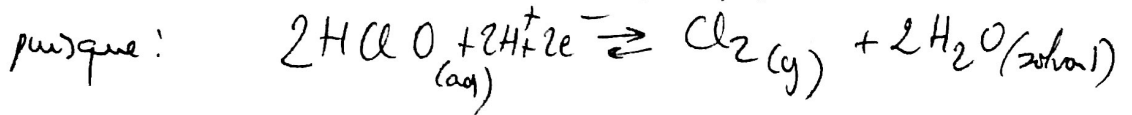
donc: $K_A = \frac{(\text{ClO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{HClO})}$ vaut (H^+) à la frontière

$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A = 7,5$

I.B.9) L'équation de Nernst de ce couple $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$

s'écrit :

$$E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{(\text{H}^+)^2 (\text{HClO})^2}{(\text{P}_{\text{Cl}_2}/\text{p}^{\circ})}$$



donc à $\text{pH}=0$ et sous $\text{pCl}_2=1 \text{ bar}$

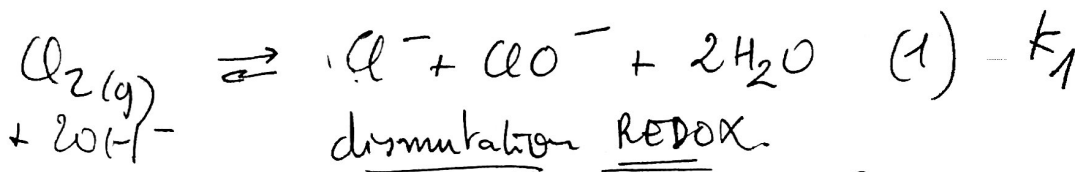
il reste : $1,56 = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^{\circ} + 0,06 \log_{10} (1)$

$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^{\circ} = 1,62 \text{ V}$$

(On a pris $0,1 \text{ mol/l}$ pour HClO sur la frontière m' n' il doit y avoir équilibre entre les espèces chlorées ... donc $0,05 \text{ mol/l}$? pour HClO qui donnerait $1 \text{ pen} +$).

($E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^{\circ} = 1,59 \text{ V}$ dans les tables).

I.B.10)



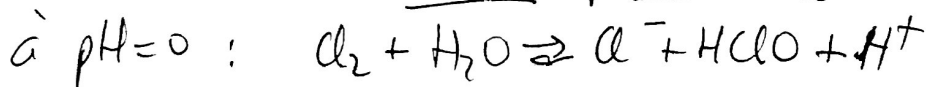
On peut alors utiliser : $\log_{10} K = + \frac{n}{0,06} \Delta E^{\circ}$

qui donnera ici :

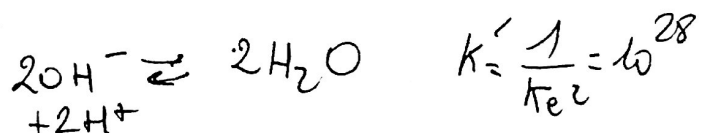
$$\log_{10} K = \frac{1}{0,06} (1,36 - 1,62)$$

$$\log_{10} K = - \frac{0,26}{0,06} \approx -4,3$$

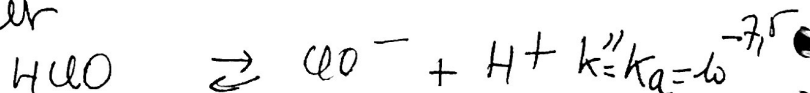
$\Rightarrow K \approx 10^{-4,3}$ pour la réaction



qui devient la réaction (1) en ajoutant



ou



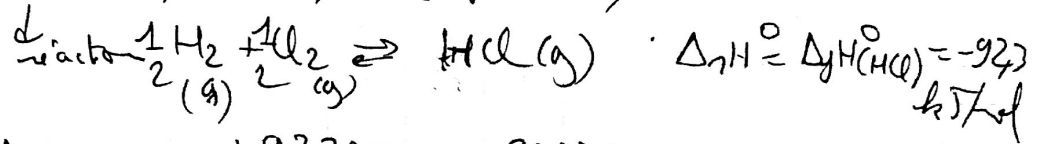
avec : $K_1 = \frac{K K_{\text{a}}}{K_{\text{e}2}} = \frac{10^{-4,3} \times 10^{-7,5}}{10^{-28}} \approx \frac{10^{-11,8}}{10^{-28}} \approx 10^{16}$

II.B.11) On obtient la température de flamme adiabatique en écrivant

$$\Delta H = Q_p = 0 = \Delta H_{\text{réaction exothermique}} + \Delta H_{\text{réchauffement du mélange final.}}$$

En travaillant sur 1 mol de HCl produit :

$$0 = \Delta_r H^0(298) + 29,1 \times (T_f - 298)$$



$$\text{soit } T_f - 298 = \frac{+92300}{29,1} \approx \frac{90000}{30} \approx 3000$$

$$\Rightarrow T_f \approx \underline{\underline{3300 \text{ K}}}$$

(a moindre étincelle (ou échauffement local) et BOUM.

I.B.12) a) séparation des compartiments anodique et cathodique pour éviter la rencontre de Cl_2 produit à l'anode et les OH^- et H_2 tout en restant perméable aux Na^+ et Cl^- . Différence de potentiel et de pH maintenue entre les deux compartiments.

b) Le diaphragme induit une résistance électrique supplémentaire $\Rightarrow$ pertes par effet Joule.

c) Les ions Na^+ et Cl^- passent dans le compartiment cathodique $\Rightarrow$ mélange de soude produite (Na^+ et OH^-) et de solution saline (Na^+ et Cl^-)

