

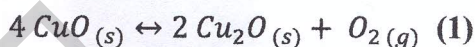
DEVOIR DE CONTRÔLE DE CHIMIE

2^{ème} SEMESTRE

Durée 1H

PROBLEME

L'oxyde de cuivre (II) CuO se dissocie en oxyde de cuivre (I) Cu₂O et en dioxygène selon l'équation bilan suivante :



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.

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

- $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

I. Variance du système

I.1. Calculer, à l'équilibre chimique, la variance F d'un système constitué initialement par les deux oxydes de cuivre et de dioxygène. Conclure.

I.2. Cette valeur de F est-elle modifiée si le système initial est constitué d'oxyde de cuivre (II) seul ? Expliquer.

I.3. En partant d'oxyde de cuivre (II) seul, l'opérateur peut-il fixer indépendamment (en justifiant votre réponse) :

- a) la température et le volume du système ?
- b) la température et la pression du système ?

II. Grandeurs de réaction et état d'équilibre

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

Aux deux températures T_1 et T_2 ci-dessous, on mesure les pressions d'équilibre P_1 et P_2 :

$T_1 = 1223 \text{ K}$; $P_1 = 4660 \text{ Pa}$; $T_2 = 1323 \text{ K}$; $P_2 = 29610 \text{ Pa}$.

II.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre $K^0(T)$ de cette réaction.

II.2. Calculer $K_1^0(T_1 = 1223 \text{ K})$ et $K_2^0(T_2 = 1323 \text{ K})$.

II.3. En déduire $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$. Commenter les valeurs obtenues.

II.4. Discuter l'évolution de la constante d'équilibre K_T^0 .

III. Constante d'équilibre et évolution de la réaction

On trouve dans la littérature que si la réaction (1) est réalisée à 1 atm et à $T_3 = 1300$ K :

$$\Delta_r H_3^0(T_3) = 279 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S_3^0(T_3) = 202 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

III.1. Calculer la constante d'équilibre $K_3^0(T_3 = 1300 \text{ K})$.

III.2. Cette réaction a été réalisée dans un réacteur thermostaté à $T_3 = 1300$ K, de volume 1 L, initialement vide de tout gaz, dans lequel on introduit une quantité n d'oxyde de cuivre (II) $\text{CuO}_{(s)}$.

a) En admettant que l'équilibre chimique correspondant à l'équation bilan (1) soit atteint, quelle est la quantité de dioxygène formé ?

b) En déduire la valeur minimale de n ($n_{\min}$) pour atteindre l'équilibre chimique.

III.3. L'équilibre étant établi, prévoir qualitativement, en justifiant votre réponse, comment évolue le système :

- Lors d'une augmentation de la pression à température constante.
- lorsqu'on ajoute un gaz inerte à volume constant.
- Lorsqu'on ajoute quelques grammes d'oxyde de cuivre (I).

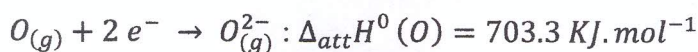
IV. Energie réticulaire

À partir des grandeurs thermodynamiques fournies ci-dessous, calculer l'énergie réticulaire de l'oxyde de cuivre (I) $\Delta_{ret} H^0(\text{Cu}_2\text{O}, s)$.

On donne à $T = 298$ K:

- Énergie de première ionisation du cuivre : $E_{il}(\text{Cu}) = 745,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Enthalpie standard d'attachement électronique :



- Enthalpie standard de sublimation du cuivre : $\Delta_{sub} H^0(\text{Cu}, s) = 338,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Enthalpie standard de liaison du dioxygène : $\Delta_{lais} H^0(\text{O}_2) = 498,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Enthalpie standard de formation de Cu_2O : $\Delta_f H^0(\text{Cu}_2\text{O}, s) = -168,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Fin de l'épreuve