

## Le Cuivre

### 1<sup>ère</sup> partie : Structure électronique

1.1 :

	$N_p = Z$	$N_n = A - Z$
$^{63}\text{Cu}$	29	34
$^{65}\text{Cu}$	29	36

1.2 on a  $a_{63} + a_{65} = 1$  et  $M_{\text{Cu}} = 65 a_{65} + 63 a_{63} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$  soit :  $a_{65} = 72.7\%$  et  $a_{63} = 27.3\%$

1.3 Cu :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

1.4 en effet , la couche d remplie dans  $4s^1 3d^{10}$  est plus stable

1.5 la 11<sup>ème</sup> colonne et la 4<sup>ème</sup> ligne , bloc d , éléments de transition

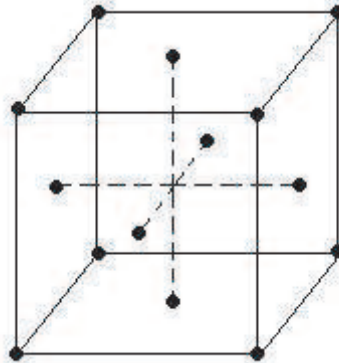
1.6  $\text{Cu}^+$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$

$\text{Cu}^{2+}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$

### 2<sup>ème</sup> partie : Propriétés cristallographiques

#### 2.1 Structure cristallographique du cuivre

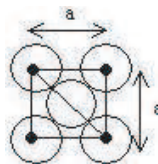
2.1.1 :



2.1.2  $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  atomes de cuivre par maille

2.1.3  $\mu_{\text{Cu}} = \frac{4 \times M_{\text{Cu}}}{a^3 N_A}$  donc  $a = \sqrt[3]{\frac{4 M_{\text{Cu}}}{\mu_{\text{Cu}} N_A}} = 0.362 \text{ nm}$

2.1.4 :

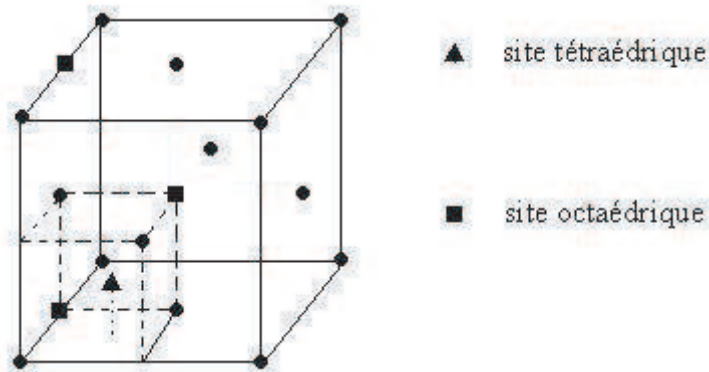


2.1.5  $R_{\text{Cu}} = \frac{\sqrt{2}a}{4} = 0.128 \text{ nm}$

2.1.6  $C = \frac{V_{occupe}}{V_{maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R_{Cu}^3}{a^3} = 74\%$  la maille CFC est la plus compacte (mise à part la maille hexagonale compact)

## 2.2 Cavités dans le réseau du cuivre

2.2.1 :



2.2.2  $\Omega$  occupent les milieux des arêtes et le centre de la maille

$\Theta$  occupent les centres des petits cubes d'arête  $\frac{a}{2}$

2.2.3  $n_{\Omega} = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  et  $n_{\Theta} = 8 \times 1 = 8$

2.2.4 suivant un arête  $a = 2R_{\Omega} + 2R_{Cu}$  soit  $R_{\Omega} = (1 - \frac{1}{\sqrt{2}})\frac{a}{2} = 0.053 \text{ nm} < R_{Cu}$   
on ne peut pas insérer un atome plus gros, en particulier un atome de cuivre!

2.2.5 on raisonne sur la moitié de la diagonale principale du petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$

soit  $\frac{\sqrt{3}a}{2} = R_{\Theta} + R_{Cu}$  donc  $R_{\Theta} = \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{4}a = 0.029 \text{ nm}$

le site tétra est plus étroit que le site octa!

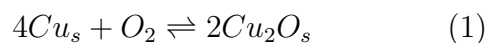
3<sup>ème</sup> partie :

## Oxydation en phase sèche

### 3.1 Enthalpies libres standard de réaction

3.1.1  $\Delta_r H^0(T)$  et  $\Delta_r S^0(T)$  sont presque constantes

3.1.2 :



$$\Delta_r G_1^0(T) \approx \Delta_r H_1^0(298) - T\Delta_r S_1^0(298)$$

à partir des données  $\Delta_r H_1^0(298) = 2 \times (-168000) - 4 \times 0 - 1 \times 0 = -336000 \text{ Jmol}^{-1}$

et  $\Delta_r S_1^0(298) = 2 \times 93 - 4 \times 33.1 - 205 = -151.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

soit  $\Delta_r G_1^0(T) = -336000 + 151.4 T \text{ Jmol}^{-1}$  et  $\Delta_r G_1^0(300) = -291 \text{ kJmol}^{-1}$

3.1.3 :



$$\Delta_r G_2^0(T) \approx \Delta_r H_2^0(298) - T\Delta_r S_2^0(298)$$

à partir des données  $\Delta_r H_2^0(298) = 4 \times (-157000) - 2 \times (-168000) - 1 \times 0 = -292000 \text{ Jmol}^{-1}$

et  $\Delta_r S_2^0(298) = 4 \times 42.6 - 205 - 2 \times 93.0 = -221 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

soit  $\Delta_r G_2^0(T) = -292000 + 221 T \text{ Jmol}^{-1}$  et  $\Delta_r G_2^0(300) = -226 \text{ kJmol}^{-1}$

### 3.2 Températures d'oxydation

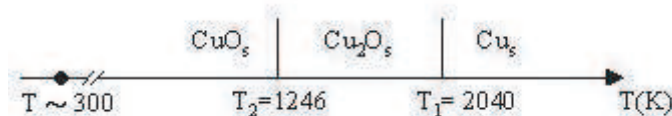
attention  $P(O_2) = \frac{1}{5} \text{ bar}$  est la pression de  $O_2$  dans l'air

3.2.1  $A_1 = -\Delta_r G_1^0(T) + RT \ln \frac{P(O_2)}{P_0}$  et  $A_2 = -\Delta_r G_2^0(T) + RT \ln \frac{P(O_2)}{P_0}$

3.2.2  $Cu_s$  s'oxyde si  $A_1 > 0 \implies 336000 - 151.4 T + 8.314 T \times \ln \frac{1}{5} > 0$  soit  $T < T_1 = 2040 K$

3.2.3  $Cu_2O_s$  s'oxyde si  $A_2 > 0 \implies 292000 - 221 T + 8.314 T \times \ln \frac{1}{5} > 0$  soit  $T < T_2 = 1246 K$

3.2.4 :



3.2.5 à température ambiante  $T \sim 300K$ , le cuivre n'est pas stable sous l'air, une couche  $Cu_2O_s$  puis une autre  $CuO_s$  se forment en sa surface, qui le protègent contre la disparition totale, mises en évidence par le changement de couleur d'une plaque récemment nettoyée!

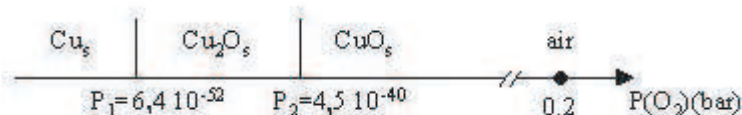
### 3.3 Pressions d'oxydation

$T = 300K$

3.3.1  $Cu_s$  s'oxyde si  $A_1 > 0 \implies 294000 + 8.314 \times 300 \times \ln \frac{P(O_2)}{P_0} > 0$  soit  $P(O_2) > P_1 = 6.4 \cdot 10^{-52} bar$

3.3.2  $Cu_s$  s'oxyde si  $A_2 > 0 \implies 226000 + 8.314 \times 300 \times \ln \frac{P(O_2)}{P_0} > 0$  soit  $P(O_2) > P_2 = 4.5 \cdot 10^{-40} bar$

3.3.3 :

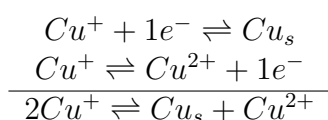


3.3.4 à  $T = 300K$ , le cuivre n'est pas stable sous l'air, une couche  $Cu_2O_s$  puis une autre  $CuO_s$  se forment en sa surface, qui le protègent contre la disparition totale, mises en évidence par le changement de couleur d'une plaque récemment nettoyée!

## 4<sup>ème</sup> partie :

### Le cuivre en solution aqueuse

4.1 les deux demi-réactions s'écrivent

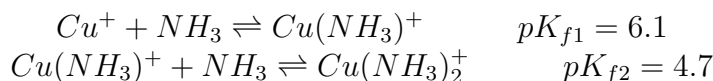


la constante d'équilibre de dismutation  $K_1 = 10^{1 \times \frac{E^0(Cu^+/Cu_s) - E^0(Cu^{2+}/Cu^+)}{0.06}} = 10^6 > 10^3$

la dismutation est quantitative ou totale, l'ion cuivreux est instable en solution aqueuse!

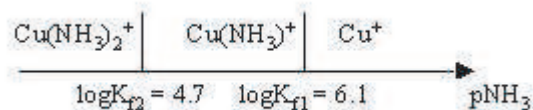
4.2 d'après les données  $n = 2$  et  $p = 4$

4.2.1 les réactions de formation de  $Cu(NH_3)_2^+$  s'écrivent



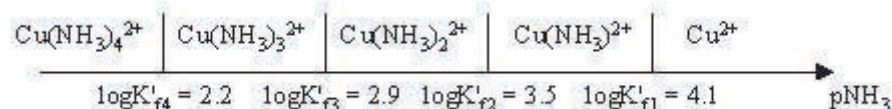
soit  $K_{f1} = \frac{[Cu(NH_3)^+]}{[NH_3][Cu^+]}$  donc  $pNH_3 = \log K_{f1} + \log \frac{[Cu^+]}{[Cu(NH_3)^+]}$

soit  $K_{f2} = \frac{[Cu(NH_3)_2^+]}{[NH_3][Cu(NH_3)^+]}$  donc  $pNH_3 = \log K_{f2} + \log \frac{[Cu(NH_3)^+]}{[Cu(NH_3)_2^+]}$



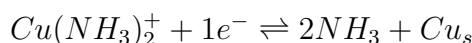
4.2.2  $0 < \text{pNH}_3 < 2 < \log K_{f2}$  alors l'ion prépondérant est  $\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+$

4.2.3 :



$0 < \text{pNH}_3 < 2 < \log K'_{f4}$  alors l'ion prépondérant est  $\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}$

4.3 la demi-réaction s'écrit



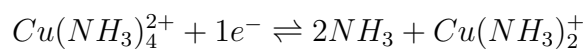
le potentiel redox s'écrit  $E = E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+/\text{Cu}_s) + \frac{0.06}{1} \ln \frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+]}{1 \times [\text{NH}_3]^2}$

d'après 4.2.1  $\frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = [\text{Cu}^+] K_{f1} K_{f2}$

donc  $E_{I/0} = \underbrace{E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+/\text{Cu}_s) + 0.06 \log K_{f1} K_{f2}}_{-0.128 \text{ V}} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^+]}{1} = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^+]}{1}$

$$\implies E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+/\text{Cu}_s) = E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - 0.06 \log K_{f1} - 0.06 \log K_{f2} = -0.128 \text{ V}$$

4.4 la demi-réaction s'écrit

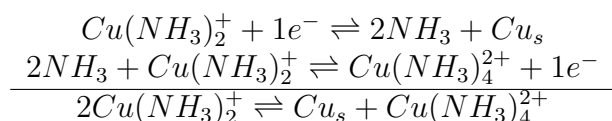


le potentiel redox s'écrit  $E_{II/I} = E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+) + \frac{0.06}{1} \ln \frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}]}{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+] \times [\text{NH}_3]^2}$

d'après 4.2.1 et 4.2.3 on a  $\frac{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}]}{[\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+] \times [\text{NH}_3]^2} = \frac{K'_{f1} K'_{f2} K'_{f3} K'_{f4}}{K_{f1} K_{f2}} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$

$$\implies E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - 0.06 \log \frac{K'_{f1} K'_{f2} K'_{f3} K'_{f4}}{K_{f1} K_{f2}} = 0.046 \text{ V}$$

4.5 les deux demi-réactions s'écrivent



la constante d'équilibre de dismutation

$$K^{\circ}_2 = 10^{1 \times \frac{E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+/\text{Cu}_s) - E^0(\text{Cu(NH}_3\text{)}_4^{2+}/\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+)}{0.06}} = 10^{-2.9} \approx 10^{-3}$$

la dismutation est quasi-interdite, l'ion cuivre (I) est stable en solution ammoniacale!

**fin du corrigé**