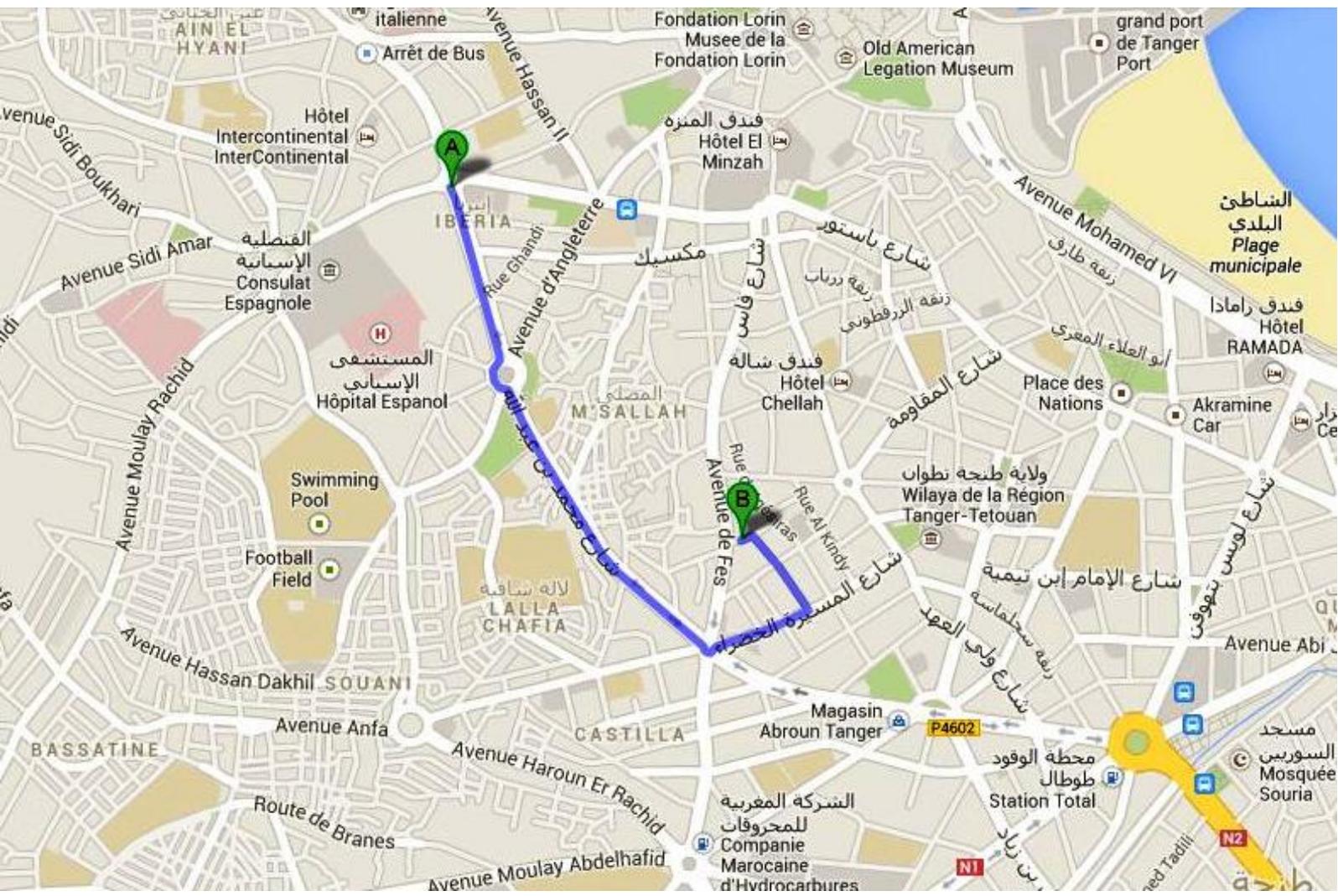




www.al9ahira.wordpress.com



Le Cuivre

(CNC2006)

1^{ère} partie Structure électronique

1.1.1. Le nombre de protons N_p et de neutrons N_n des isotopes de Cu sont :

$${}^{63}\text{Cu} : N_p = 29 ; N_n = 34 \quad (A = 63).$$

$${}^{65}\text{Cu} : N_p = 29 ; N_n = 36 \quad (A = 65).$$

1.1.2. Si a_{63} et a_{65} sont les abondances relatives des isotopes ${}^{63}\text{Cu}$ et ${}^{65}\text{Cu}$ alors :
La masse molaire atomique du cuivre est :

$$M_{\text{Cu}} = \sum_i a_i \frac{A_i}{100}$$

avec

$$\sum_i a_i = 100$$

d'où :

$$\begin{cases} 0,63a_{63} + 0,65a_{65} = 63,546 \\ a_{63} + a_{65} = 100 \end{cases}$$

soit :

$$\boxed{a_{63} = 72,7\% \text{ et } a_{65} = 27,3}$$

1.1.3. La configuration électronique du cuivre prévue par les règles de remplissage (Règle de KLECHKOWSKY) :

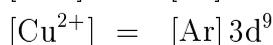
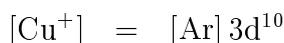
$$\boxed{(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^9(4s)^2 = [\text{Ar}](3d)^9(4s)^2}$$

1.1.4. Une orbitale atomique est plus stable lorsqu'elle totalement ou à moitié remplie. Donc, dans la configuration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, l'orbitale atomique $3d^{10}$ est totalement remplie et l'orbitale atomique $4s^1$ est à moitié remplie ce qui assure plus de stabilité pour le cuivre.

1.1.5. L'orbitale externe du cuivre est $4s^1$ donc Cu appartient à la 4^{ème} ligne.
Le nombre d'électrons dans les orbitales $3d$ et $4s$ est 11 électrons donc Cu appartient à la 11^{ème} colonne.

Cu appartient au bloc "**d**", dont les éléments portent le nom : **éléments de transition**.

1.1.6. Les deux ions les plus courants du cuivre sont Cu^+ et Cu^{2+} de configurations électroniques :

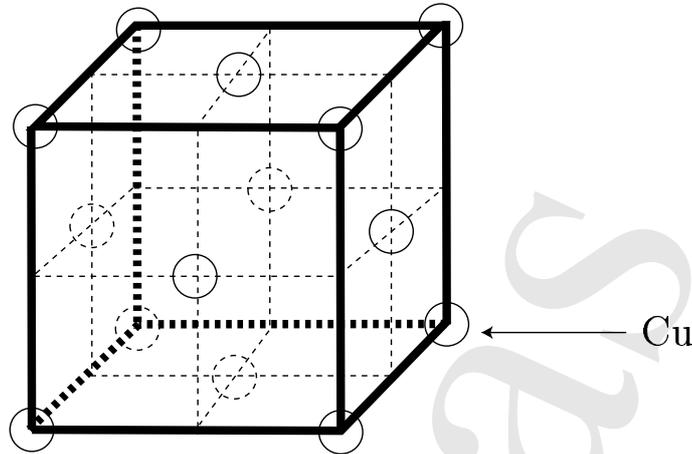


2^{ème} partie

Propriétés cristallographiques

1.2.1. Structure cristallographique du cuivre

1.2.1.1. La maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées (c.f.c) est :



1.2.1.2. Pour la maille c.f.c il y a :

8 atomes au sommets dont $1/8$ appartient à la maille.

6 atomes dans les centres des faces dont $1/2$ appartient à la maille.

Donc, la maille c.f.c contient : $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ atomes.

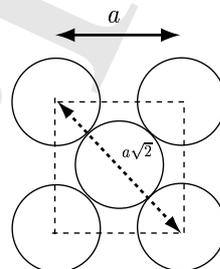
1.2.1.3. La masse volumique μ_{Cu} du métal cuivre est donnée par :

$$\mu_{\text{Cu}} = \frac{ZM_{\text{Cu}}}{N_A a^3}$$

Le paramètre a de la maille est alors :

$$a = \left(\frac{ZM_{\text{Cu}}}{N_A \mu_{\text{Cu}}} \right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow a = 362 \text{ pm}$$

1.2.1.4. Une face de la maille conventionnelle et contact entre atomes de cuivre.



Le contact entre les atomes de cuivre se fait selon la diagonale

1.2.1.5. D'après la question 1.2.1.4. on déduit :

$$a\sqrt{2} = 4R_{\text{Cu}} \rightarrow R_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128 \text{ pm}$$

1.2.1.6. La compacité C est égale au taux de remplissage de la maille :

$$C = \frac{\text{Volume de la matière}}{\text{Volume de la maille}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi R_{\text{Cu}}^3}{a^3} \text{ avec } R_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

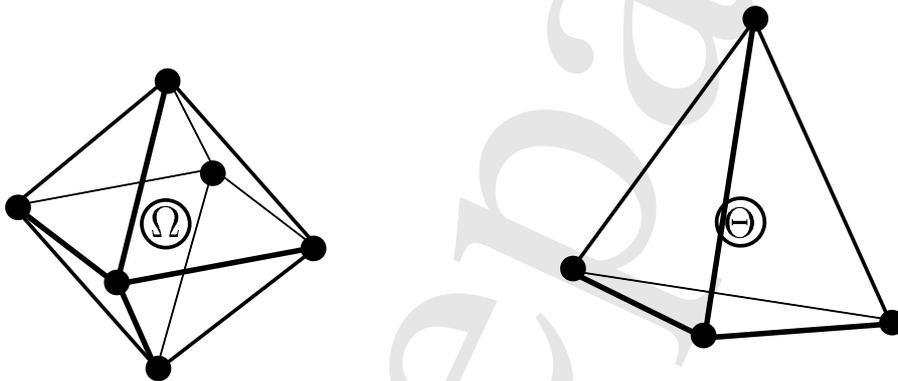
soit

$$C = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi = 74 \%$$

Commentaire : La maille du cuivre est une structure compacte et contient des cavités vides.

1.2.2. Cavités dans le réseau du cuivre

1.2.2.1. Cavités octaédrique et tétraédrique en vue éclatée :



1.2.2.2. Positions des sites octaédriques et tétraédriques dans une maille conventionnelle c.f.c. :

► Positions des sites octaédriques notés Ω :

- 1 site au centre de la maille.
- 12 sites au milieux des arrêts.

► Positions des sites tétraédriques notés Θ :

Il y a un site tétraédrique au centre de chaque petit cube d'arrêt $a/2$.

1.2.2.3. Le nombre de ces sites octaédriques est : $n_{\Omega} = 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4$.

Le nombre de ces sites tétraédriques est : $n_{\Theta} = 8$.

1.2.2.4. La valeur maximale R_{Ω} du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'une cavité octaédrique sans déformer le réseau est telle que :

$$a = 2(R_{\text{Cu}} + R_{\Omega}) \rightarrow R_{\Omega} = \frac{a}{2} - R_{\text{Cu}} \text{ avec } R_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

d'où :

$$R_{\Omega} = \frac{a}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 53,0 \text{ pm}$$

Commentaire : Puisque $R_{\Omega} < R_{\text{Cu}}$, On peut fabriquer des alliages par insertion des atomes dans les sites octaédriques du cuivre sans déformer son réseau c.f.c.

1.2.2.5. La valeur maximale R_{Θ} du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'une cavité tétraédrique sans déformer le réseau est telle que :

$$\frac{\sqrt{3}a}{4} = R_{\text{Cu}} + R_{\Theta} \rightarrow R_{\Theta} = \frac{\sqrt{3}a}{4} - R_{\text{Cu}} \text{ avec } R_{\text{Cu}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

soit :

$$R_{\Theta} = \frac{a}{4} (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 28,8 \text{ pm}$$

Commentaire : Puisque $R_{\Theta} < R_{\text{Cu}}$, On peut fabriquer des alliages par insertion des atomes dans les sites tétraédriques du cuivre sans déformer son réseau c.f.c.

3^{ème} partie

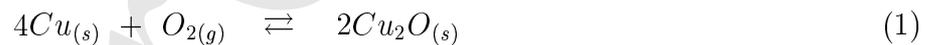
Oxydation en phase sèche

3.3.1. Enthalpies libres standard de réactions

3.3.1.1. Dans l'approximation d'ELLINGHAM :

- $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température.
- $\Delta_r S^\circ$ est indépendante de la température.

3.3.1.2. Équation de la réaction d'oxydation du cuivre métallique Cu en oxyde de cuivre Cu_2O pour une mole de dioxygène :



son enthalpie standard de réaction est :

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

on a :

$$\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = 2\Delta_r H_f^0(\text{Cu}_2\text{O}) - 4\Delta_r H_f^0(\text{Cu}) - \Delta_r H_f^0(\text{O}_2) \\ \Delta_r S_1^0 = 2S^0(\text{Cu}_2\text{O}) - 4S^0(\text{Cu}) - S^0(\text{O}_2) \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = 2\Delta_r H_f^0(\text{Cu}_2\text{O}) = -336 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S_1^0 = -151,4 \times 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

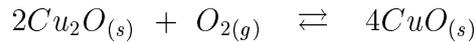
d'où :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -336 + 151,4 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

à $T = 300 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_1^0(300 \text{ K}) = -291 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.3.1.3. Équation de la réaction d'oxydation de Cu_2O en CuO pour une mole de dioxygène.



Le même calcul que celui de la question 3.3.1.2. donne :

$$\Delta_r G_2^0(T) = -292 + 221.10^{-3}T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

à $T = 300 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_2^0(300 \text{ K}) = -226 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.3.2. Température d'oxydation

3.3.2.1. L'affinité chimique est donné par :

$$\mathcal{A}_1(T) = \mathcal{A}_1^0 - RT \ln K_1 = \mathcal{A}_1^0 - RT \ln \frac{P_0}{P_{O_2}}$$

avec

$$\mathcal{A}_1^0 = -\Delta_r G_1^0 = 336 - 151.10^{-3}T$$

soit :

$$\mathcal{A}_1 = 336 - (151 - 8,314 \ln P_{O_2}) \cdot 10^{-3}T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

de même :

$$\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_2^0 - RT \ln K_2 = \mathcal{A}_2^0 - RT \ln \frac{P_0}{P_{O_2}}$$

avec

$$\mathcal{A}_2^0 = -\Delta_r G_2^0 = 292 - 221.10^{-3}T$$

soit :

$$\mathcal{A}_2 = 292 - (221 - 8,314 \ln P_{O_2}) \cdot 10^{-3}T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$$

3.3.2.2. L'air est constitué de 20 % de dioxygène $O_{2(g)}$ et 80 % de diazote $N_{2(g)}$, donc :

$$P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$$

Le cuivre métallique Cu s'oxyde en Cu_2O dans l'air sous $P_0 = 1 \text{ bar}$ si $\mathcal{A}_1 > 0$, soit : $336 > 0,164T$ donc :

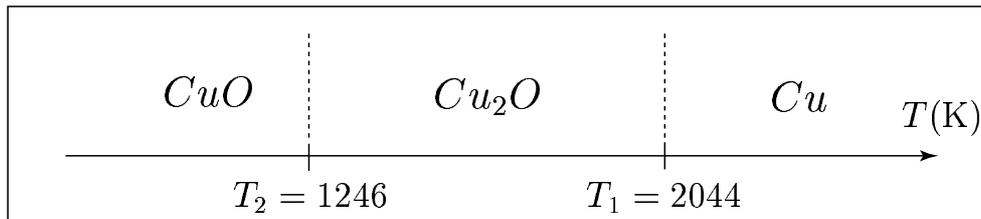
$$T < T_1 = 2044 \text{ K}$$

3.3.2.3. L'oxyde Cu_2O s'oxyde en CuO dans l'air sous $P_0 = 1 \text{ bar}$ si $\mathcal{A}_2 > 0$, soit si $292 > 0,234T$.

donc :

$$T < T_2 = 1246 \text{ K}$$

3.3.2.4. Le diagramme d'existence stable en fonction de la température :



3.3.2.5. Lorsqu'une plaque de cuivre est placée dans l'air supposé sec, elle va s'oxyder en $\text{CuO}_{(s)}$ car $T_{\text{air}} < T_2 < T_1$.

3.3.3. Pressions d'oxydation

3.3.3.1. Pression partielle de dioxygène au dessus de laquelle le cuivre métallique Cu s'oxyde en Cu_2O .

$$\text{à } T = 300 \text{ K, } \mathcal{A}_1(300 \text{ K}) = 291 + 2,49 \ln P_{\text{O}_2} > 0 \quad (\mathcal{A}_1 \text{ en kJ.mol}^{-1})$$

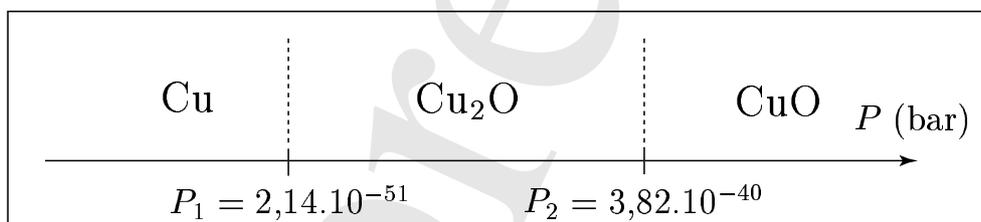
$$\text{soit } P_{\text{O}_2} > P_1 = 2,14 \cdot 10^{-51} \text{ bar}$$

3.3.3.2. Pression partielle de dioxygène au dessus de laquelle Cu_2O s'oxyde en CuO.

$$\text{à } T = 300 \text{ K, } \mathcal{A}_2(300 \text{ K}) = 226 + 2,49 \ln P_{\text{O}_2} > 0 \quad (\mathcal{A}_2 \text{ en kJ.mol}^{-1})$$

$$\text{soit } P_{\text{O}_2} > P_2 = 3,82 \cdot 10^{-40} \text{ bar}$$

3.3.3.3. Diagramme d'existence stable de Cu, Cu_2O et CuO, supposés solides, en fonction de $P(\text{O}_2)$ à 300 K.

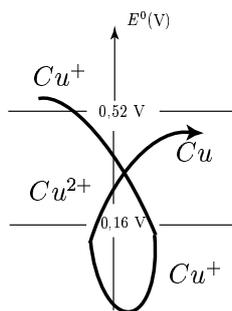


3.3.3.4. Lorsqu'une plaque de cuivre est placée dans l'air supposé sec, elle va s'oxyder en $\text{CuO}_{(s)}$.

4^{ème} partie

Le cuivre en solution aqueuse

3.4.1. L'ion Cu^+ est à la fois l'oxydant le plus fort dans le couple Cu^+/Cu et le réducteur le plus fort dans le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, par suite ces ions se dismutent dans l'eau selon le schéma :



Les réactions mises en jeu sont :



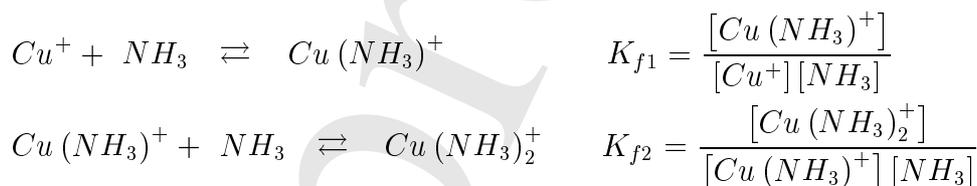
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_1^0 = \mathcal{F} (E_2^0 - E_1^0)$$

$$\text{soit } \boxed{\log K_1^0 = -\frac{(E_2^0 - E_1^0)}{0,06} \rightarrow K_1^0 = 2,14 \cdot 10^6}$$

3.4.2.

3.4.2.1. Diagramme de prédominance des complexes aminés du cuivre (I) :

Les réactions mises en jeu ici sont :



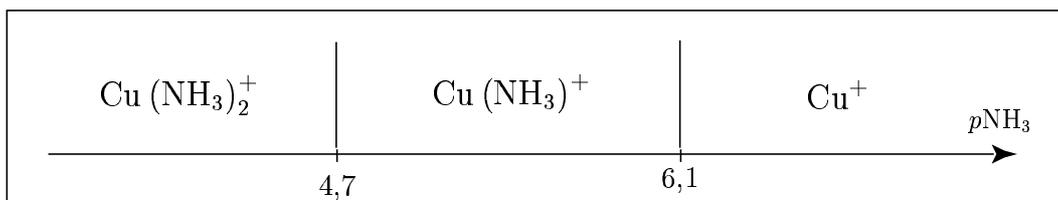
d'où :

$$p\text{NH}_3 + pK_{f1} = \log \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}$$

$$\text{donc : } [\text{Cu}^+] \gg [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] \quad \text{si } p\text{NH}_3 \gg 6,1$$

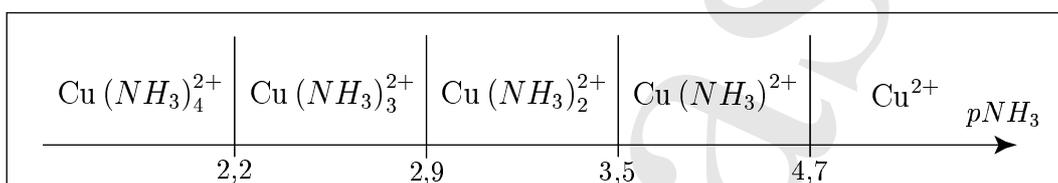
$$p\text{NH}_3 + pK_{f2} = \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$\text{et } [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] \gg [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \text{si } p\text{NH}_3 \gg 4,7$$

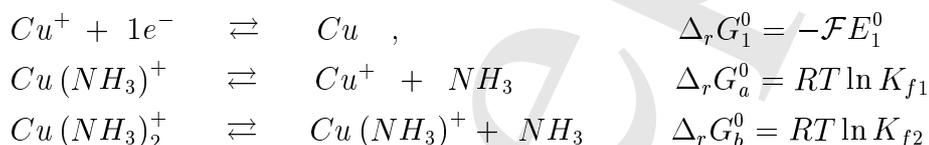


3.4.2.2. Aux concentrations usuelles d'ammoniac NH_3 indiquées dans l'énoncé, le domaine $0 < pNH_3 < 2$ est inclus dans l'intervalle $0 < pNH_3 < 4,7$ et donc le cuivre (I) se trouve de façon prépondérante sous la forme $Cu(NH_3)_2^+$.

3.4.2.3. La même étude faite à la question 3.4.2.1. donne le diagramme de prédominance ci-dessous. À partir de ce diagramme, on voit qu'aux concentrations usuelles d'ammoniac NH_3 indiquées dans l'énoncé, le domaine $0 < pNH_3 < 2$ est inclus dans l'intervalle $0 < pNH_3 < 2,2$ et donc le cuivre (II) se trouve de façon prépondérante sous la forme $Cu(NH_3)_4^{2+}$.



3.4.3. Équation de la demi-réaction redox correspondant au couple $Cu(NH_3)_2^+/Cu$ et potentiel standard correspondant à 298 K.



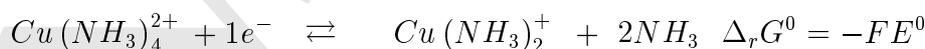
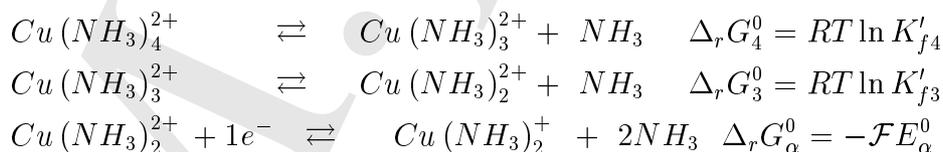
soit :

$$\Delta_r G^0 = -\mathcal{F}E^0 \rightarrow E^0 = E_1^0 - 0,06 \log K_{f1} K_{f2}$$

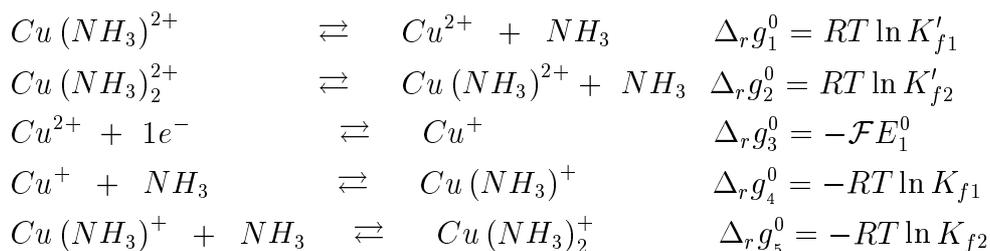
Application numérique :

$$E^0 = E_{Cu(NH_3)_2^+/Cu}^0 = -0,128 \text{ V}$$

3.4.4. Potentiel redox standard du couple $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+$.



Pour déterminer la valeur de E^0 , il faut connaître la valeur de E_α^0 qu'on détermine comme suit :



$$\Delta_r G_\alpha^0 = -\mathcal{F}E_\alpha^0 = RT \ln \frac{K'_{f1} K'_{f2}}{K_{f1} K_{f2}} - \mathcal{F}E_1^0$$

soit :

$$E_\alpha^0 = 0,06 \log \frac{K_{f1} K_{f2}}{K'_{f1} K'_{f2}} + E_1^0 = 0,06 \times 3,2 + 0,16$$

$$E_\alpha^0 = 0,352 \text{ V}$$

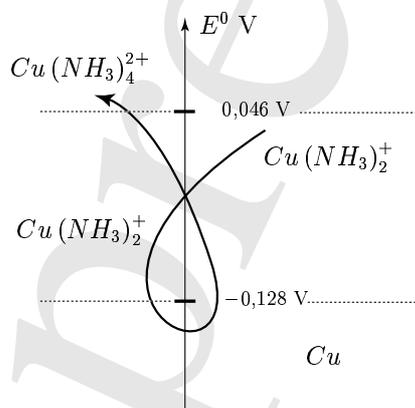
par suite :

$$-\mathcal{F}E^0 = -\mathcal{F}E_\alpha^0 + RT \ln K'_{f1} K'_{f2}$$

d'où

$$\boxed{E^0 = E^0_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+)} = 0,046 \text{ V}}$$

3.4.5. À partir de la règle de "gamma" inversée, on conclut que le cuivre (I) en solution aqueuse ammoniacale est stable.



En effet :



$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_2^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

soit :

$$K_2^0 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}} = 10^{-2,9} \ll 1$$

En conclusion, la réaction de dismutation est très peu avancée.

M. Habib

La Librairie Papeterie Le Caire a maintenu, depuis son origine, comme principal objectif l'entière satisfaction de l'étudiant en lui présentant l'un des plus larges choix de livres universitaires.

Ainsi, après de nombreuses années d'adaptation continue à la demande de l'étudiant et dans le but d'amélioration constante, nous avons créé ce site pour vous atteindre plus rapidement, en maintenant les niveaux de qualité qui nous caractérisent.

La Librairie Papeterie Le Caire se propose également, à travers ce site, de contribuer, dans la mesure du possible, à fournir toute l'information recherchée par l'étudiant et de participer à sa réussite académique.

Adresse de contact

pour les étudiants désireux d'acquérir des livres de prépas :

7, rue Égypte

Tél : 0539 – 34 33 20

Tanger, Maroc

www.al9ahira.wordpress.com