

**Année scolaire
2017/2018**

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°5

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés ; les mailles cristallines doivent être dessinées au crayon et à la règle.

Ce devoir est constitué de deux problèmes indépendants.

On donne la valeur de la constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{+23} \text{ mol}^{-1}$

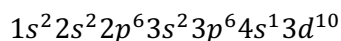
I) Le cuivre et ses minerais

Le cuivre est un des rares métaux que l'on peut trouver dans la croûte terrestre à l'état natif. C'est pour cette raison qu'il fut, avec l'or, l'un des premiers utilisés par l'homme.

Les deux isotopes stables du cuivre sont ^{63}Cu et ^{65}Cu , avec des abondances naturelles respectives de 70 et 30%.

A : Propriétés atomiques

Un atome de cuivre isolé possède dans son état fondamental la configuration électronique suivante :



- 1) Quel est le numéro atomique du cuivre ? Quels sont les nombres de neutrons et de protons du noyau de cuivre de l'isotope majoritairement présent dans le cuivre naturel ?
- 2) Estimer la masse molaire du cuivre naturel.
- 3) Le cuivre possède un unique électron célibataire : donner la ou les valeurs possibles des quatre nombres quantiques caractérisant cet électron.
- 4) La configuration électronique donnée ci-dessus ne respecte pas l'une des règles de remplissage usuelles des orbitales atomiques. Nommer et énoncer cette règle non respectée. Quelle serait la configuration électronique du cuivre si cette règle était suivie ?
- 5) Déterminer la position du cuivre dans la classification périodique (numéro de ligne, numéro de colonne).
- 6) Trouver le numéro atomique de l'or, situé dans la même colonne que le cuivre mais deux périodes en-dessous.

B : Structure cristalline

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées, de paramètre $a = 361 \text{ pm}$.

- 7) Représenter la maille. Y faire figurer les plans d'empilement compacts.
- 8) Définir et calculer le rayon métallique du cuivre.
- 9) Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?
- 10) Définir et calculer la compacité du cuivre. Commenter la valeur obtenue.
- 11) Estimer la masse volumique du cuivre.

C : Le cuivre en solution aqueuse

En présence d'une solution aqueuse, on peut rencontrer le cuivre à trois degrés d'oxydation différents : 0, +I et +II, dans les espèces suivantes : métal Cu, solutés ioniques Cu^{2+} et Cu^+ , précipités $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O , ces derniers ne pouvant se former qu'en milieu suffisamment basique.

- 12) Donner le nombre d'oxydation du cuivre dans chacune de ces espèces.
- 13) En milieu acide, l'ion Cu^+ est instable et ne peut exister qu'à l'état de traces. En effet, il possède une forte tendance à la dismutation. Écrire l'équation de cette réaction de dismutation.
- 14) En milieu basique, les solides $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu ne peuvent coexister thermodynamiquement, car ils donnent lieu à une réaction totale pour se transformer en Cu_2O . Écrire l'équation de cette réaction. Comment la qualifie-t-on en termes d'oxydoréduction ?

Une solution basique d'ions Cu^{2+} stabilisée par les ions tartrate porte le nom de « liqueur de Fehling ». Lorsqu'elle est chauffée en présence d'un aldéhyde, par exemple l'éthanal $\text{CH}_3\text{-CH=O}$, on observe la formation d'un précipité rouge brique de Cu_2O . L'aldéhyde se retrouve alors sous forme d'ion carboxylate, ici l'ion éthanoate : $\text{CH}_3\text{-COO}^-$.

- 15) Écrire la structure de Lewis développée de l'éthanal et de l'ion éthanoate. En utilisant la méthode VSEPR, déterminer le plus précisément possible la géométrie autour de chaque atome de carbone ; évaluer la mesure des angles entre les liaisons.
On rappelle que les deux longueurs de liaison C-O sont parfaitement égales dans un ion carboxylate.
- 16) En déterminant les nombres d'oxydation nécessaires, identifier les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette expérience, et écrire les deux demi-équations électroniques associées, équilibrées avec HO^- . En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit entre l'éthanal et la liqueur de Fehling.

D : Minerais de cuivre

Il existe de nombreux minerais de cuivre. On rencontre des composés simples oxydés et souvent sulfurés comme Cu_2S , CuS, Cu_2O , CuO. Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopryrite ou la malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent, est sous forme d'anion sulfure S^{2-} .

Élément	S	Fe	Cu
M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	32,06	55,84	63,55

Ions	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}
Rayon ionique en pm	78	64	96	70

- 17) Quel est le nombre d'oxydation rencontré dans tous les minerais de cuivre ci-dessus pour les éléments soufre et oxygène ? S'agit-il d'un nombre d'oxydation extrême pour ces éléments ? Comment peut-on expliquer qu'ils adoptent ce nombre d'oxydation particulier ?

La chalcopryrite

La chalcopryrite est un minerai mixte de cuivre et de fer de formule chimique : CuFe_xS_y avec x et y des entiers.

La chalcopryrite peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} .

Une analyse a permis d'établir la composition **massique** de ce minerai : il contient 34,6% de cuivre, 34,9% de soufre et 30,4% de fer.

- 18) Déterminer la valeur des entiers x et y. Donner la formule chimique de la chalcopryrite.
- 19) Déterminer quels sont les ions fer et cuivre dans ce minerai parmi les ions du tableau ci-dessus, sachant que ces deux éléments sont à des nombres d'oxydation différents.

- 20) Dessiner la maille cubique à faces centrées formée par les ions sulfure et représenter un site tétraédrique. Combien y a-t-il d'interstices de ce type par maille ?

On étudie ici une structure simplifiée de la chalcopyrite, où on considère que le réseau des anions est parfaitement cubique et que le paramètre de maille est environ égal à 528 pm.

- 21) Sachant que les ions sulfure ont un rayon de 180 pm, la structure formée par les anions est-elle compacte ?
- 22) Déterminer le rayon ionique maximal d'un cation pouvant s'insérer dans les interstices tétraédriques. Conclure.
- 23) Pourtant, les deux types d'ions de la chalcopyrite occupent bien des positions correspondant à des interstices tétraédriques entre les ions sulfure. Comment peut-on interpréter la mise en défaut du modèle ionique classique dans ce cristal ?

II) Obtention de graphène par le procédé d'exfoliation « au Scotch »

Le *graphène* est un cristal bidimensionnel, constitué d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. En appliquant un simple morceau de Scotch[®] sur un cristal de graphite, les physiciens Konstantin Novoselov et Andre Geim ont réussi, en 2004, à isoler et à observer une unique feuille de graphène. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour ces travaux. Le graphène s'est avéré être un matériau fascinant, aux propriétés électroniques exceptionnelles et donne lieu, depuis 2004, à des recherches variées à la fois en physique fondamentale et en physique appliquée.

Diagramme de phases du carbone

Le carbone solide existe sous deux variétés allotropiques aux propriétés physico-chimiques très différentes : le diamant (dur, cassant, transparent, isolant) et le graphite (mou, noir, conducteur). On donne sur la figure 1 le diagramme d'état du carbone :

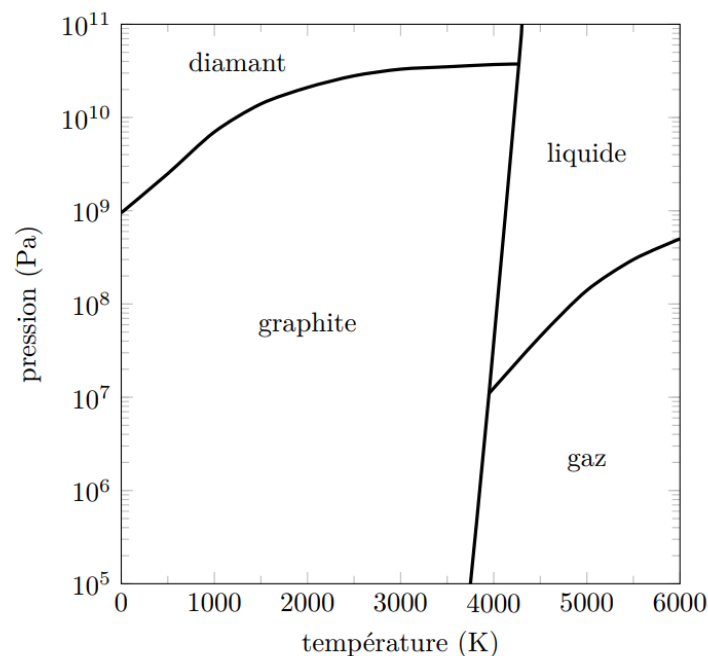


Figure 1 : diagramme de phases du carbone

- 1) Quelle est la forme stable du carbone à 0°C sous 1 bar ?
- 2) Sous quelles pressions le graphite peut-il se transformer en diamant ? Où peut-on rencontrer de telles pressions ?
- 3) Comment expliquer que des diamants puissent être achetés dans des bijouteries ?

Structure cristallographique du diamant

Le diamant cristallise dans une structure cubique telle que les atomes de carbone forment un réseau cubique à faces centrées et occupent un site tétraédrique sur deux en alternance.

- 4) Dessiner la maille du diamant.
- 5) Quelle est la compacité de l'édifice en supposant qu'il y a tangence entre atomes les plus proches ?
- 6) La masse volumique du diamant vaut $3520 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En déduire la distance séparant deux atomes de carbone ($M = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Structure cristallographique du graphite et comparaison

Le graphite présente une structure en feuillets superposés. Au sein d'un même feuillet, les atomes de carbone ont une géométrie trigonale plane avec des angles de 120° et des longueurs de liaison de 141 pm. La maille hexagonale associée à la structure est représentée figure 2.

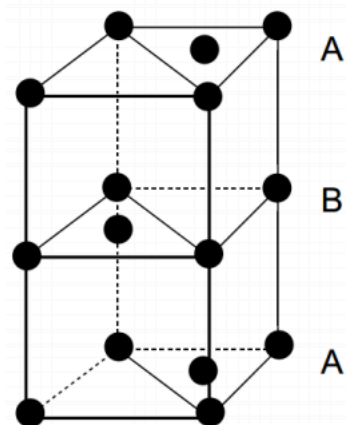
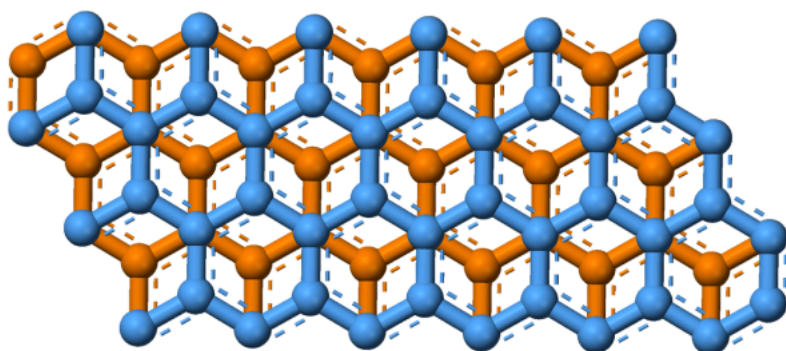


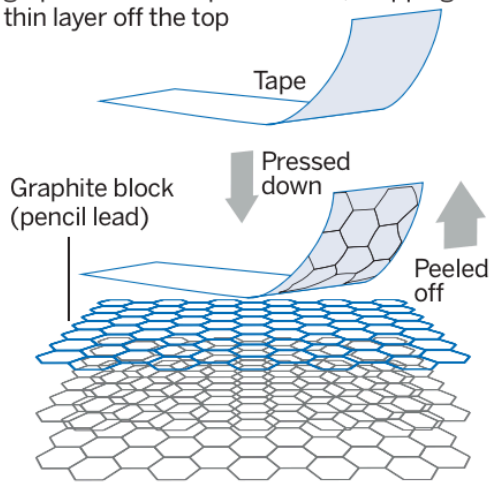
Figure 2 : à gauche, représentation schématique des feuillets du graphite vus de dessus ; à droite, maille hexagonale du graphite

- 7) Déterminer le nombre d'atomes en propre par maille.
- 8) La densité du graphite étant comprise entre 2,09 et 2,23, en déduire une fourchette pour la distance entre deux feuillets.
- 9) En comparant les différentes distances entre atomes de carbone rencontrées dans cette partie, discuter la nature des liaisons C-C dans le diamant, dans les feuillets de graphite et entre les feuillets du graphite. Commenter.

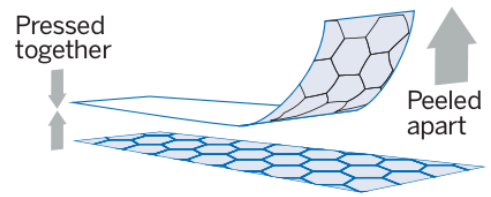
Du graphite au graphène

Le graphène correspond à un unique feuillet d'atomes de carbone constituant le graphite. La figure 3 explique comment obtenir un tel feuillet à partir d'un bloc de graphite (tiré d'une mine de crayon par exemple) et d'un morceau de ruban adhésif.

1 A sticky 'tape' is placed on to a block of graphite and then peeled back, stripping a thin layer off the top



2 This layer of carbon is thinned further by pressing it on to other layers of tape



3 The tape is finally pressed on to a very smooth substrate such as silicon then peeled off, leaving a graphene layer a single atom thick

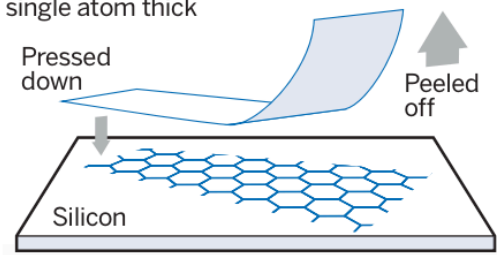


Figure 3 : illustration extraite de l'article *Faster, stronger, bendier* de Clive Cookson, publié dans *Financial Times* du 28 janvier 2013

- 10)** À partir d'arguments qualitatifs uniquement, justifier la faisabilité d'un tel procédé.
- 11)** Dans le domaine de la recherche, le graphène est particulièrement étudié pour ses propriétés électroniques exceptionnelles. Comment expliquer simplement les propriétés conductrices du graphène ?