

# PCSI 2017/2018

## option PSI

### Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

**N.B.** Ce document donne brièvement les réponses aux questions, avec quelques justifications ou remarques très succinctes.  
Un corrigé plus détaillé sera publié ultérieurement.

#### I) Le cuivre et ses minerais

##### A : Propriétés atomiques

1) On compte les électrons de la configuration électronique :  $Z = 29$

$Z = 29$  protons ;  $N = A - Z = 34$  neutrons

2)  $M = 0,70 \times (63,0) + 0,30 \times (65,0) = 63,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (attention : un chiffre avec la virgule, ni plus, ni moins)

3) électron  $4s^1$  :  $n = 4$  ;  $\ell = 0$  ;  $m_\ell = 0$  ;  $m_s = \pm 1$

4) Règle de Klechkowski (énoncé : voir cours)

La règle prévoirait une fin en  $4s^2 3d^9$

5) Utiliser la configuration donnée par la règle de Klechkowski.

Fin en  $d^9$  donc 9<sup>ème</sup> colonne du bloc  $d$  donc colonne 11

$n_{max} = 4$  donc période 4

6) On écrit la configuration électronique selon Klechkowski jusqu'à  $5d^9$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^9$

... et on compte les électrons :  $Z = 79$

##### B : Structure cristalline

7) Voir dessin dans le cours (à faire au crayon et à la règle)

Plans A,B,C : voir document 8 du poly de cours

8) Rayon métallique = demi-distance entre noyaux d'atomes les plus proches

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 127,6 \text{ pm}$$

9)  $p = 4$  atomes par maille

10) Compacité = taux de remplissage de l'espace par les sphères

Établir :  $\gamma = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$ , compacité maximale pour empilement de sphères identiques

$$11) \rho = \frac{4M}{N_a a^3} = 9,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

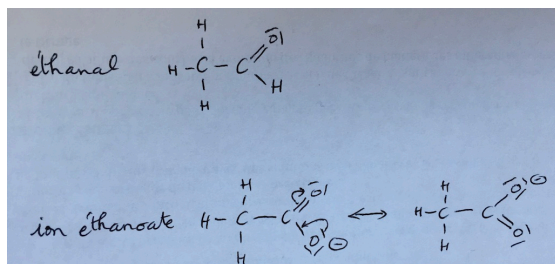
##### C : Le cuivre en solution aqueuse

12) +II pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$   
 +I pour  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$   
 0 pour Cu

13)  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

14)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  : c'est une médiamutation

15) Structures de Lewis :

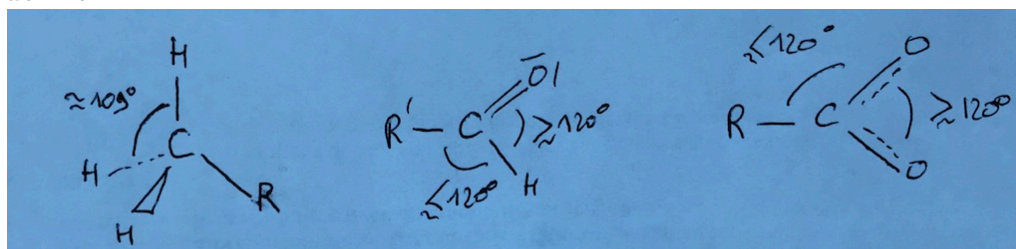


Géométries :

Groupes méthyle = type VSEPR  $\text{AX}_4$ , géométrie : tétraèdre presque régulier, angles voisins de  $109^\circ$

Fonction aldéhyde = type VSEPR  $\text{AX}_3$  avec l'une des liaisons doubles donc plus répulsive, géométrie trigonale plane, avec des angles voisins de  $120^\circ$

Fonction carboxylate = type VSEPR  $\text{AX}_3$  avec deux liaisons CO équivalentes, hybrides entre simple et double, de même longueur et de même répulsivité, géométrie trigonale plane, avec des angles voisins de  $120^\circ$



16) Couple du cuivre  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$  (+II/+I)



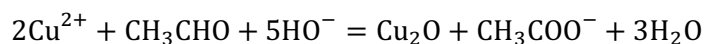
C fonctionnel de l'ion éthanoate : +III

C fonctionnel de l'aldéhyde : +I

D'où le couple :  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{CHO}$



Équation globale :



### D : Minerais du cuivre

17) S et O sont aux n.o. -II dans tous ces minerais, c'est leur n.o. minimal

Ils l'adoptent couramment car ils sont très électronégatifs (en haut à droite de la classification) et car il leur manque deux électrons pour acquérir la configuration électronique du gaz noble suivant.

18) Une mole de  $\text{CuFe}_x\text{S}_y$  a une masse  $M$  et contient  $M(\text{Cu})$  de cuivre, qui représente 34,6% de  $M$ .

Donc ce minerai a une masse molaire :  $M = 0,346M(\text{Cu}) = 183,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Or  $\frac{xM(\text{Fe})}{M} = 0,304$  : donc  $x = 1$  ; et  $\frac{yM(\text{S})}{M} = 0,349$  : donc  $y = 2$

La formule brute est donc  $\text{CuFeS}_2$ .

- 19) Par neutralité, la somme des charges des ions de Cu et de Fe doit valoir +4.  
Comme les deux ont des charges différentes, c'est nécessairement  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  parmi les ions proposés.
- 20) Sites tétraédriques dans la maille CFC : voir cours (document 11, premier dessin), à tracer au crayon et à la règle  
Il y a 8 interstices tétraédriques par maille.
- 21) On détermine la distance entre anions les plus proches (diagonale de face) :  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 373 \text{ pm}$ .  
Or  $2R_- = 360 \text{ pm}$  : donc les anions ne se touchent pas : la structure des anions n'est pas compacte.
- 22)  $R_+ = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_- = 49 \text{ pm}$  : semble un peu trop petit pour  $\text{Fe}^{3+}$  et beaucoup trop petit pour  $\text{Cu}^+$ .
- 23) Il y a probablement un caractère covalent dans les liaisons car S n'est pas parmi les éléments les plus électronégatifs du tableau périodique...

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

### Diagramme de phases du carbone

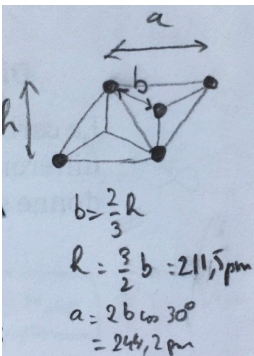
- 1) On voit sur le graphe à  $T = 273 \text{ K}$  et  $p = 10^5 \text{ Pa}$  : graphite
- 2) Pression supérieure à  $10^9$  à  $10^{11} \text{ Pa}$  (selon température). On rencontre de telles pressions dans les profondeurs de la terre, dans le manteau.
- 3) Car c'est un état métastable

### Structure cristallographique du diamant

- 4) Voir document 13 (à tracer au crayon et à la règle)
- 5) On établit :  $\gamma = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 34\%$
- 6) La masse volumique donne l'arête du cube :  $a = \sqrt[3]{\frac{8M(\text{C})}{N_a\rho}} = 356 \text{ pm}$   
Or  $\frac{a\sqrt{3}}{4} = d$  donc  $d = 154 \text{ pm}$

### Structure cristallographique du graphite et comparaison

- 7) 4 atomes par maille
- 8) Dessin de la base du prisme droit :



$$d = \frac{c}{2} = \frac{2M(\text{C})}{N_a\rho ab} : \text{on trouve entre } 346 \text{ et } 369 \text{ pm}$$

- 9) C-C dans le diamant : covalent simple ; dans le graphite, un peu plus court car les liaisons sont hybrides entre simple et double liaison

Entre feuillets : distance bien plus grandes ; liaisons de van der Waals

### **Du graphite au graphène**

**10)** Évoquer la faiblesse des forces de van der Waals, permettant aux feuillets de se séparer facilement ; caractère renversable (on peut redéposer sur Si)

**11)** Existence d'un nuage d'électrons pi délocalisés, mobiles...