

PCSI 2021/2022

option PSI

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

I) Le cuivre et ses minerais

A : Propriétés atomiques

1) Le numéro atomique Z est le nombre de protons dans le noyau, égal au nombre d'électrons dans l'atome neutre. On compte donc les électrons dans la configuration électronique fournie et on trouve :

$$Z = 29$$

L'isotope majoritaire du cuivre a un nombre de masse $A = 63$, qui correspond au nombre total de nucléons (protons et neutrons) dans le noyau. Le nombre de neutrons est donc $N = A - Z = 34$.

Le noyau de l'isotope ^{63}Cu contient 29 protons et 34 neutrons.

2) La masse molaire d'un élément est la moyenne des masses molaires de ses isotopes pondérées par leur abondance naturelle.

$$M(\text{Cu}) = 0,6985 \times M(^{63}\text{Cu}) + 0,3015 \times M(^{65}\text{Cu})$$

On sait que la valeur en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la masse molaire d'un isotope est approximativement égal à son nombre de masse A , donc $M(^{63}\text{Cu}) = 63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(^{65}\text{Cu}) = 65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On peut alors effectuer le calcul précédent. La calculatrice affiche :

$$M(\text{Cu}) = 63,603 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mais pour savoir quels chiffres sont significatifs dans ce résultat, il faut évaluer son incertitude. Pour cela, on évalue l'incertitude-type de l'approximation $M_A = A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un isotope de nombre de masse A à environ $u(M_A) = u(M(^{63}\text{Cu})) = u(M(^{65}\text{Cu})) \approx 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, comme le rappelle l'énoncé. Cette incertitude est relativement bien plus grande que celle sur les pourcentages d'abondance isotopique, donnés a priori avec 4 chiffres significatifs garantis... on négligera donc l'incertitude sur ces pourcentages.

On utilise alors la formule de propagation des incertitudes-type pour une somme :

$$u(M(\text{Cu})) = \sqrt{(0,6985 \cdot u(M_A))^2 + (0,3015 \cdot u(M_A))^2}$$

$$u(M(\text{Cu})) = u(M_A) \sqrt{0,6985^2 + 0,3015^2} = 0,758 \cdot u(M_A)$$

Comme l'évaluation $u(M_A) \approx 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est assez grossière et ne comporte qu'un chiffre significatif, on retiendra :

$$u(M(\text{Cu})) = 0,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On peut maintenant conclure :

$$M(\text{Cu}) = 63,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{avec } u(M(\text{Cu})) = 0,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Pour savoir si notre valeur estimée est compatible avec la valeur de la littérature fournie, on réalise le test de l'écart normalisé (ou « z-score ») : On calcule ainsi :

$$z = \frac{63,60 - 63,546}{0,08} = 0,7$$

Comme $z < 2$, on peut conclure :

La valeur que l'on a estimée est bien compatible avec la valeur tabulée.

3) En principe, les orbitales atomiques (OA) se remplissent dans un ordre bien déterminé, et on ne remplit les OA d'une sous-couche suivante que lorsque celles de la sous-couche précédente sont remplies. Donc **4s devrait être rempli avec 2 électrons**, les électrons peuplant ensuite les OA 3d.

La configuration électronique du cuivre devrait être :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$

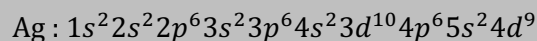
C'est cette dernière configuration électronique qui permet de déterminer la position d'un élément dans le tableau périodique.

Ainsi, la configuration électronique se terminerait, selon l'ordre de remplissage, en d^9 : le cuivre est donc dans la **9^{ème} colonne du bloc d**. Ce bloc étant précédé des deux colonnes du bloc s, il s'agit de la colonne $n^{\circ}9 + 2 = 11$ du tableau périodique.

Le numéro de la couche la plus élevée contenant des électrons est $n_{max} = 4$ (OA 4s) le cuivre est donc dans la **4^{ème} période** (ligne) du tableau.

Le cuivre est situé (ligne 4 ; colonne 11) de la classification périodique des éléments.

4) On détermine la configuration électronique de l'argent en remplissant les OA selon la règle usuelle et sachant qu'elle se termine par $4d^9$ (car l'argent est situé en-dessous du cuivre dans la même colonne, et que la configuration du cuivre se termine par $3d^9$) :

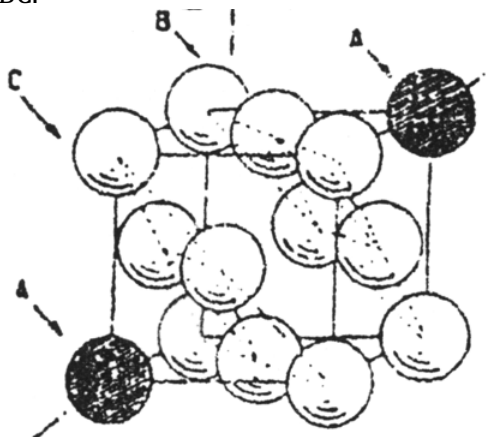


On compte alors les électrons et on en déduit :

Le numéro atomique de l'argent est : $Z = 47$.

B : Structure cristalline

5) Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées, qui correspond à un empilement de couches compactes de type ABC.



6) Les atomes étant modélisés comme des sphères dures en tangence, le rayon métallique R est la **demi-distance entre noyaux d'atomes les plus proches**.

Dans la maille CFC, cette tangence entre sphères se fait le long de la diagonale d'une face, d'où la relation :

$$2R = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

On en déduit :

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 127,81 \text{ pm}$$

7) Les sphères aux sommets de la maille étant partagées entre 8 mailles, et les sphères situées au centre des faces étant partagées entre 2 mailles, on trouve une population de :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes par mailles}$$

Une maille contient 4 atomes de cuivre.

8) La compacité γ est le **taux de remplissage de l'espace par les sphères** modélisés comme des sphères pleines.

Ainsi :

$$\gamma = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

Comme $a = 2\sqrt{2}R$ (question 8), cette relation se simplifie en :

$$\gamma = \frac{4 \times 4\pi R^3}{3 \times 16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

La compacité du cuivre est $\gamma = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$.

Cette compacité est la **compacité maximale** qu'on puisse obtenir en empilant des sphères identiques, selon la conjecture de Kepler, aujourd'hui démontrée. C'est pourquoi on qualifie l'empilement ABC d'**empilement compact** (tout comme l'empilement de type ABA).

9) Dans le modèle du cristal parfait, la masse volumique du cuivre est celle que l'on calcule au niveau de la maille élémentaire, soit :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{\left(\frac{4M}{N_a}\right)}{a^3}$$

On utilise la valeur de la masse molaire M du cuivre, fournie à la question 2. La calculatrice affiche alors :

$$\rho = 8,935346 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

On ne peut faire un calcul d'incertitude précis, car on n'a pas toutes les informations sur les incertitudes des données-sources. Toutefois, celles-ci sont toutes fournies avec 5 chiffres significatifs. Comme on effectue des produits ou quotients entre ces grandeurs, on peut supposer qu'on conserve cet ordre de grandeur de précision relative, donc qu'on peut donner ρ avec le même nombre de chiffres significatifs. Par précaution, on peut se limiter à 4, pour être sûrs qu'ils soient garantis :

$$\rho = 8,935 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

En comparant avec la valeur expérimentale $8,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on constate qu'il y a un écart d'environ 0,2%.

Cet écart ne peut être dû à l'incertitude de nos données-sources, comme on l'a expliqué précédemment. Cet écart est faible mais **significatif** : il est dû au fait que notre évaluation est basée sur le modèle du cristal parfait, c'est-à-dire exempt de tout défaut cristallin... Or dans la réalité, un cristal de cuivre possède des défauts, c'est-à-dire que certaines mailles ne sont pas identiques à la maille de répétition (atomes de cuivre déplacés, insérés, dislocations, présence d'impuretés...).

C : Le cuivre en solution aqueuse

10) Le nombre d'oxydation (n.o.) du cuivre vaut 0 dans le corps simple (métal Cu).

Pour les ions monoatomiques Cu^+ et Cu^{2+} , le nombre d'oxydation est égal à la charge de l'ion, soit respectivement +I et +II.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ est un solide ionique, contenant deux ions hydroxyde HO^- par ion du cuivre qui est donc, par neutralité, un ion Cu^{2+} .

Cu_2O est un solide ionique contenant l'ion oxyde O^{2-} ; l'ion du cuivre est donc, par neutralité, l'ion Cu^+ .

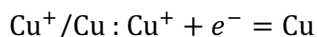
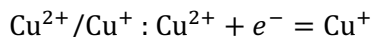
En résumé :

n.o. du cuivre :
 +II dans Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 +I dans Cu^+ et Cu_2O
 0 dans Cu

11) La dismutation est la transformation d'une espèce contenant un élément à un n.o. intermédiaire en une espèce ayant cet élément à un n.o. supérieur et une espèce l'ayant à un n.o. inférieur.

Ici, en milieu acide, l'ion Cu^+ , où le cuivre est au n.o. +I ne peut se dismuter qu'en une espèce du cuivre au n.o. 0 (cuivre métallique) et une espèce au n.o. +II, qui est l'ion Cu^{2+} (l'énoncé nous dit que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ne peut exister qu'en milieu suffisamment basique).

Les couples Ox/Red mis en jeu sont donc :



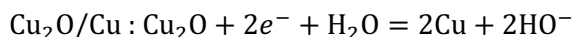
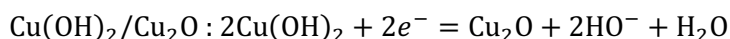
En soustrayant la première demi-équation électronique à la première, on obtient l'équation de la réaction de dismutation de Cu^+ :



Cette réaction est quantitative. L'ion Cu^+ est instable en milieu acide.

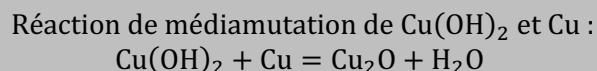
12) La réaction transforme deux espèces, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu, où le cuivre est aux n.o. respectifs de +II et 0, en une espèce Cu_2O , où il est au n.o. intermédiaire de +I. C'est donc une réaction de **médiamutation** (inverse d'une dismutation).

Les couples Ox/Red mis en jeu sont ici :

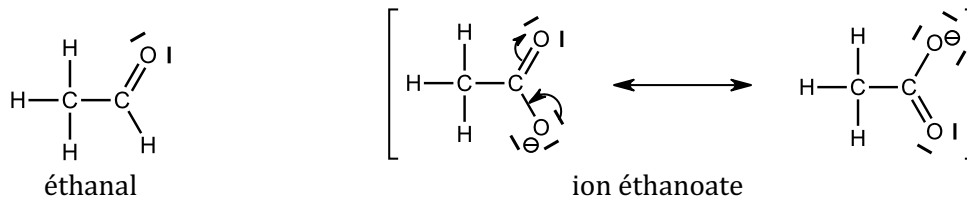


Note : on équilibre avec HO^- a priori, car ces équations serviront à écrire une médiamutation se déroulant en milieu basique.

En soustrayant la deuxième réaction à la première et en divisant tous les nombres stœchiométriques par 2, on obtient :

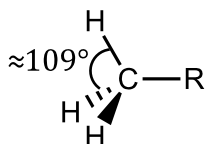


13) Structures de Lewis :

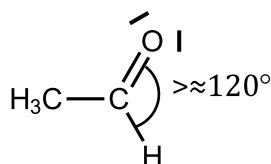


Géométries :

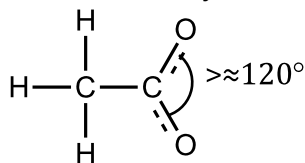
- Groupes méthyle (dans les deux molécules) : type VSEPR AX₄ ; la géométrie est donc tétraédrique, avec des angles mesurant environ 109° ;



- Fonction aldéhyde de l'éthanal : type VSEPR AX₃ avec la liaison double C=O de caractère plus répulsif que les liaisons simples ; la géométrie est donc trigonale plane, avec des angles mesurant environ 120°, un peu plus autour de la liaison double ;



- Fonction carboxylate : type VSEPR AX₃ avec deux liaisons CO équivalentes, hybrides entre simple et double, de même longueur et de même caractère répulsif ; géométrie trigonale plane, avec des angles mesurant environ 120°, un peu plus entre les liaisons hybrides ;



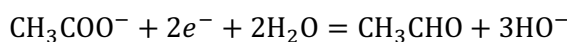
14) Couple du cuivre : Cu²⁺/Cu₂O (nombres d'oxydation de Cu : +II/+I)



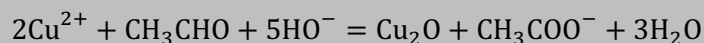
Nombres d'oxydation :

- de l'atome C fonctionnel de l'ion éthanoate : +III
- de l'atome C fonctionnel de l'aldéhyde : +I

D'où le couple du carbone : CH₃COO⁻/CH₃CHO



D'où l'équation globale de la réaction modélisant l'action de la liqueur de Fehling :



Remarque : les ions Cu²⁺ sont en réalité complexés par les ions tartrate, sinon il y aurait précipitation de Cu(OH)₂.

D : Minerais du cuivre

15) Comme l'indique l'énoncé, le soufre est sous forme d'ions sulfure S²⁻, donc au nombre d'oxydation (n.o.) de -II.

L'oxygène est aussi au n.o. de -II car c'est l'élément le plus électronégatif de tous ces minerais et qu'il n'y a pas de liaison peroxyde O-O.

S et O ont pour nombres d'oxydation $-II$ dans ces minerais.

S et O adoptent couramment ce n.o. de $-II$ car ils sont plus électronégatifs que les métaux, le carbone et l'hydrogène (ils sont situés en haut à droite de la classification) et car il leur manque deux électrons pour acquérir la configuration électronique du gaz noble suivant (ils sont dans la colonne n°16) du tableau périodique. C'est donc bien leur **nombre d'oxydation minimal**.

La chalcopryrite

16) Soit M la masse molaire de la chalcopryrite $CuFe_xS_y$.

Une mole de $CuFe_xS_y$ a une masse M et contient une masse $M(Cu)$ de cuivre. Or l'analyse montre que cette masse de cuivre représente 34,6% de la chalcopryrite, ce qu'on traduit par la relation :

$$\frac{M(Cu)}{M} = 0,346$$

On en déduit la valeur de la masse molaire :

$$M = \frac{M(Cu)}{0,346} = 183,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On peut alors exprimer, de même, les deux autres fractions massiques :

$$\frac{xM(Fe)}{M} = 0,304 : \text{d'où} : x = \frac{0,304M}{M(Fe)} = 1 ;$$

$$\frac{yM(S)}{M} = 0,349 : \text{d'où} : y = \frac{0,349M}{M(S)} = 2.$$

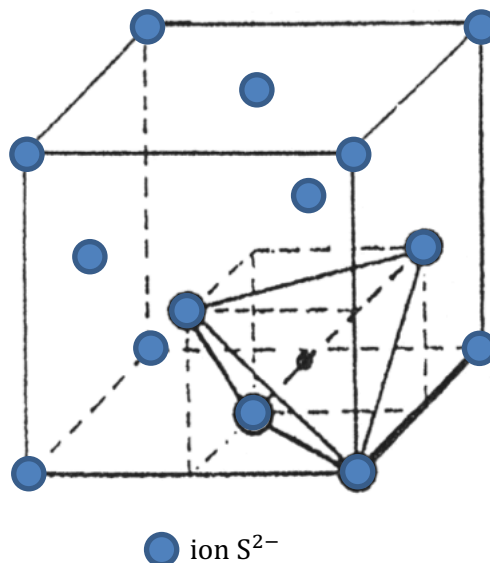
La formule brute de la chalcopryrite est donc $CuFeS_2$.

17) Par neutralité de la chalcopryrite, et sachant que les ions du soufre sont les ions S^{2-} , on en déduit que **la somme des charges des ions de Cu et de Fe doit valoir +4**.

Comme on sait, de plus, que les nombres d'oxydation de Cu et Fe sont différents, cela exclut la possibilité d'ions Cu^{2+} et Fe^{2+} . La seule possibilité restante parmi les ions proposés est :

La chalcopryrite contient des ions Cu^+ et des ions Fe^{3+} .

18) Les sites tétraédriques sont situés au centre de chacun des petits cubes obtenus en divisant la maille CFC en huit. Il y a donc **8 interstices tétraédriques par maille**.



19) La plus courte distance entre ions S^{2-} est obtenue entre un sommet du cube et le centre d'une face voisine. La distance entre les centres des ions S^{2-} vaut alors :

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 373 \text{ pm}$$

Or si on utilise les rayons usuellement admis pour les ions S^{2-} , soit $R_- = 180 \text{ pm}$, on trouve : $2R_- = 360 \text{ pm}$, ce qui est inférieur à 373 pm . On en déduit que les anions S^{2-} **ne sont pas en tangence**, ce qui est normal dans un cristal ionique, où on a *a priori* tangence entre ions de signes opposés, et non pas entre ions de même signe.

Les ions S^{2-} ne forment donc pas une structure compacte.

20) En notant R_+ le rayon du cation situé dans un interstice tétraédrique (point noir sur le schéma de la question 20), la tangence anion-cation (le long de la grande diagonale du cube) donne la relation :

$$R_- + R_+ = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

On en déduit le rayon du cation :

$$R_+ = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_- = 49 \text{ pm}$$

En comparant aux rayons des cations de la table fournie, on en déduit que cet emplacement semble un peu trop petit pour l'ion Fe^{3+} ... et beaucoup trop petit pour l'ion Cu^+ !

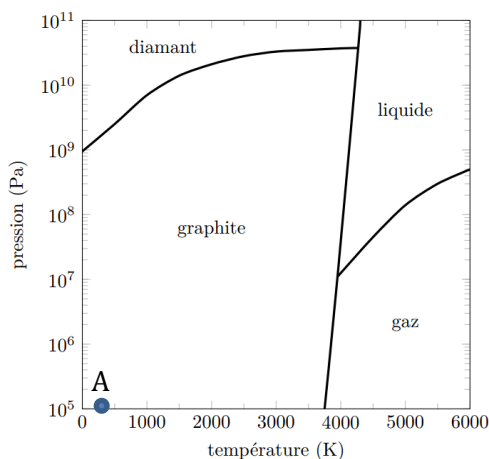
21) Le calcul précédent montre que l'utilisation des rayons ioniques usuels des ions conduit à une incohérence avec le modèle des sphères dures : avec de tels rayons, les cations, notamment Cu^+ , devraient être ainsi fortement interpénétrés dans les anions.

Ce genre de problème se pose lorsque **le modèle d'une liaison purement ionique est mis en défaut**. Ceci peut s'expliquer ici par le fait que le soufre n'est pas très éloigné du cuivre et du fer dans la classification périodique ; la différence d'électronégativité n'est alors pas assez grande et **les liaisons possèdent un caractère covalent marqué**, qui peut expliquer l'interpénétration des nuages électroniques.

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

Diagramme de phases du carbone

1) On convertit la température et la pression demandées dans les unités du diagramme : il s'agit de $T = 273 \text{ K}$ et $p = 10^5 \text{ Pa}$. On place alors le point ayant ces coordonnées sur le diagramme de phases fourni (point A) :



On en déduit :

La forme stable du carbone à 0°C sous 1 bar est le graphite.

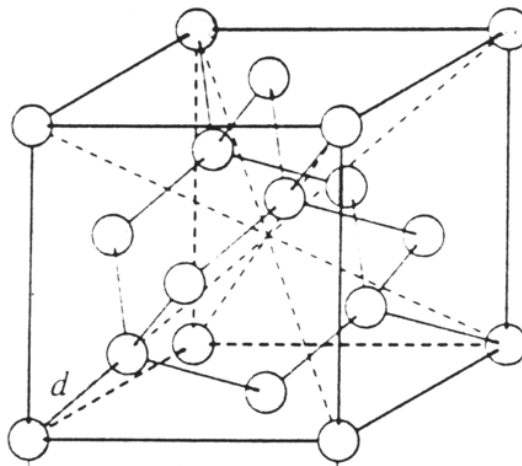
2) La transformation du graphite en diamant n'est possible thermodynamiquement que dans des conditions où le diamant est la forme la plus stable du carbone. Sur le diagramme de phases, on voit que cela correspond à des pressions extrêmement élevées, supérieures à 10^9 Pa à $T = 0$ K ou davantage encore à température plus élevée (plus de 10^{10} Pa à $T = 4000$ K).

De telles conditions de pression se trouvent dans les profondeurs de la Terre, plus précisément dans le manteau terrestre. Les diamants que l'on trouve naturellement proviennent de ces zones par des remontées magmatiques.

3) Les diamants naturels sont des pierres précieuses très rares, en raison de leurs conditions très particulières de formation évoquées à la question précédente. En principe, ils devraient se transformer spontanément en graphite à la surface de la terre, car le graphite y est la forme stable du carbone. Cependant, cette transformation est bloquée cinétiquement. Le diamant est un état **métastable** du carbone. C'est pourquoi on peut le trouver en bijouterie.

Structure cristallographique du diamant

4) Les sites tétraédriques d'un réseau CFC sont localisés au centre des petits cubes obtenus en divisant la maille en 8 cubes identiques, le tétraèdre étant formé par un sommet du cube et les trois centres de face voisins. Comme un de ces sites sur deux est occupée, on obtient :



5) Les atomes les plus proches sont en tangence le long de la grande diagonale du cube (distance d sur le dessin précédent). En notant R le rayon d'un atome de carbone que l'on modéliserait comme une sphère dure et a l'arête du cube, on obtient :

$$d = 2R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Or la population de la maille est de : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes de carbone. La compacité est donc le volume occupé par 8 sphères de rayon R rapporté au volume du cube, soit :

$$\gamma = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4\pi(2R)^3}{3a^3} = \frac{4\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{3a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}$$

La compacité du diamant est de $\gamma = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 34\%$

6) Dans le cadre du modèle du cristal parfait, la masse volumique du matériau se calcule au niveau de la maille par :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{8 \times \frac{M}{N_a}}{a^3}$$

On en déduit la mesure de l'arête du cube :

$$a = \sqrt[3]{\frac{8M}{N_a \rho}} = 356 \text{ pm}$$

Or, comme établi à la question précédente, la distance entre atomes de carbone les plus proches vaut :

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 154 \text{ pm}$$

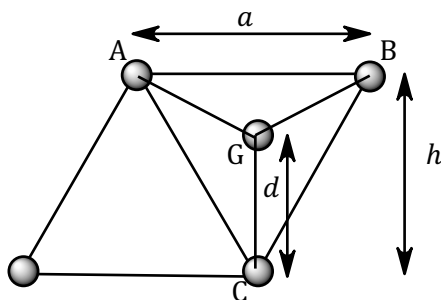
Structure cristallographique du graphite et comparaison

7) La maille présentée comporte 8 atomes localisés sur les sommets, 4 sur les arêtes, 2 sur des faces et 1 à l'intérieur de la maille. On en déduit la population par la méthode du partage :

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4 \text{ atomes par maille}$$

La maille élémentaire du graphique contient 4 atomes de carbone.

8) L'énoncé fournit la distance $d = 141 \text{ pm}$ entre atomes de carbone au sein d'un feuillet. On peut en déduire ainsi l'arête a et la hauteur h du losange de base :



Comme l'atome G est au centre de gravité du triangle ABC, on en déduit :

$$d = \frac{2}{3}h, \text{ d'où : } h = \frac{3}{2}d$$

Le triangle ABC étant équilatéral, on a, de plus :

$$h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

On en déduit :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}h = d\sqrt{3}$$

D'où l'aire du losange :

$$\mathcal{A} = a \times h = \frac{3\sqrt{3}}{2}d^2$$

On peut maintenant en déduire le volume de la maille, en multipliant cette aire par la hauteur du prisme droit, qui n'est autre que le double de la distance interfeuillet ℓ recherchée :

$$\mathcal{V} = \mathcal{A} \times 2\ell = 3\sqrt{3}d^2\ell$$

La masse volumique ρ du graphite est égal au rapport de la masse d'une maille ($4 \times \frac{M}{N_a}$) sur le volume d'une maille \mathcal{V} , donc :

$$\rho = \frac{4M}{3\sqrt{3}N_a d^2\ell}$$

On en tire finalement l'expression de la distance interfeuillets en fonction de la masse volumique :

$$\ell = \frac{4M}{3\sqrt{3}N_a d^2 \rho}$$

La masse volumique du graphite étant comprise entre 2,09 et 2,23 g·cm⁻³, on en déduit :

$$346 \text{ pm} < \ell < 369 \text{ pm}$$

9) Dans le graphite, on constate que la distance interfeuillets ℓ est plus de deux fois plus grande que la distance entre atomes au sein d'un feuillet. Ceci est lié au fait que la force liant les feuillets entre eux est une **liaison de van der Waals**, beaucoup plus faible que la liaison interatomique dans un feuillet, qui est de nature **covalente**.

Par ailleurs, on observe que la longueur de liaison entre atomes dans le diamant est du même ordre de grandeur que celle entre atomes dans un feuillet du graphite (écart de 10%). Ces liaisons sont en effet toutes deux de nature **covalente**.

Cependant, on constate que la liaison C-C est un peu plus courte dans le cas du graphite. Ceci est dû au fait qu'elle y revêt un caractère hybride entre une liaison simple et une liaison double ; un nuage d'électrons pi délocalisés se répartit en effet sur toutes les liaisons, comme le suggère la notation en pointillés sur la figure 2.

Dans le diamant, le carbone est tétravalent et lié par quatre liaisons covalentes simples à ses voisins, donc un peu plus longues et un peu plus faibles que dans un feuillet de graphite.

Du graphite au graphène

10) Les interactions entre feuillets sont des **interactions de van der Waals**. Elles sont a priori plus faibles qu'entre le ruban adhésif et un feuillet. Donc en appliquant le ruban sur une surface de graphite et en le retirant, on peut séparer un groupe de feuillets, qui restent collés sur l'adhésif (étape 1).

En appliquant un autre ruban sur le ruban ainsi obtenu, on peut à nouveau séparer ce groupe de feuillets, et en renouvelant l'opération un nombre suffisant de fois, on peut espérer obtenir un morceau d'adhésif sur lequel est collé un unique feuillet (étape 2).

Le silicium étant un atome plus gros et polarisable que le carbone, les forces de van der Waals avec un feuillet sont probablement plus intenses, c'est pourquoi en appliquant l'adhésif sur une surface de silicium, on peut y redéposer cet unique feuillet (étape 3).

11) La conductivité électrique du graphite est due au nuage d'électrons délocalisés répartis sur toutes les liaisons C-C (déjà mentionné question 9). Ces électrons sont des électrons « pi », c'est-à-dire que la densité électronique est maximale le long des liaisons mais hors du plan des feuillets. Ainsi, le nuage électronique est situé entre les feuillets et peut conduire le courant électrique dans une direction parallèle aux feuillets.