

Deuxième problème : à propos du cuivre

D1. Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ paramagnétique; Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$ diamagnétique ; Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0$ paramagnétique.

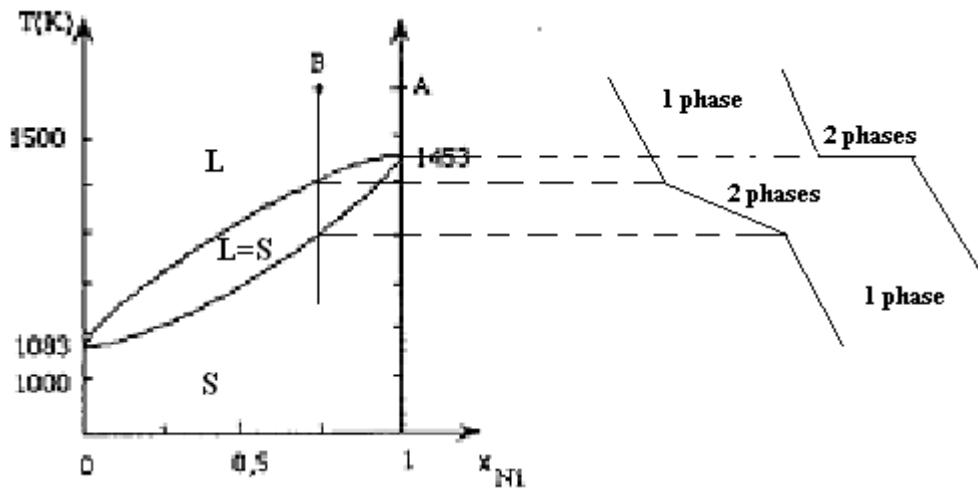
D2. $a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow a = 362\text{pm}$; $\rho = \frac{4M_{\text{Cu}}}{N_A a^3} = 8897\text{kg.m}^{-3}$

D3-1. Alliage de substitution (rayons voisins)

D3-2

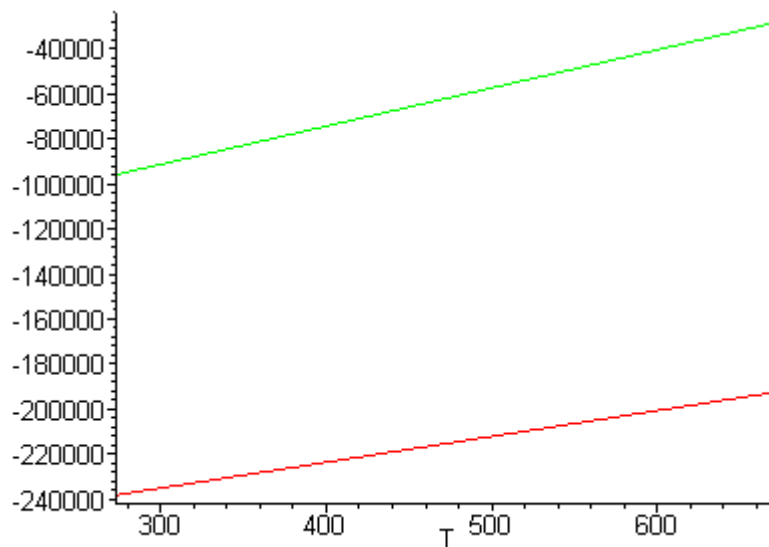
D3-3 A est un corps pur, B un alliage

D3-4 à l'apparition du solide $x_{\text{Ni}}^{\text{S}} = 0,9$; à la disparition du liquide $x_{\text{Ni}}^{\text{L}} = 0,4$.



D4. Meilleure solvatation ; $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ bleu ; vert.

D5-1. (la variance d'un système je connais mais la variance d'un équilibre ??) équilibre 1 : $v = 2 + 2 - 3 = 1$; équilibre 2 : $v = 2 + 2 - 3 = 1$. On ne peut fixer qu'un paramètre.



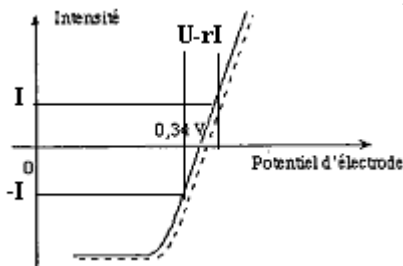
D5-2. En J.mol^{-1} : $\Delta_r G_1^0 = -269600 + 114,8T$, $\Delta_r G_2^0 = -142200 + 169,8T$

D5-3. Les deux réactions sont thermodynamiquement possibles tout dépend des quantités de matière.

D5-4. Du bas vers le haut on a les domaines d'existence de Cu, CuCl et CuCl₂.

D5-5. À 80°C $\Delta_r G_1^0 = -229058 \text{ J.mol}^{-1}$ soit une pression d'équilibre de $1,4 \cdot 10^{-34}$ bar et $\Delta_r G_2^0 = -82235 \text{ J.mol}^{-1}$ soit une pression d'équilibre de $7 \cdot 10^{-13}$ bar. Le métal est attaqué il se forme CuCl₂.

E1-1. Anode : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$; cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$.



La d.d.p. doit rester faible pour éviter les réactions parasites comme l'électrolyse du solvant.

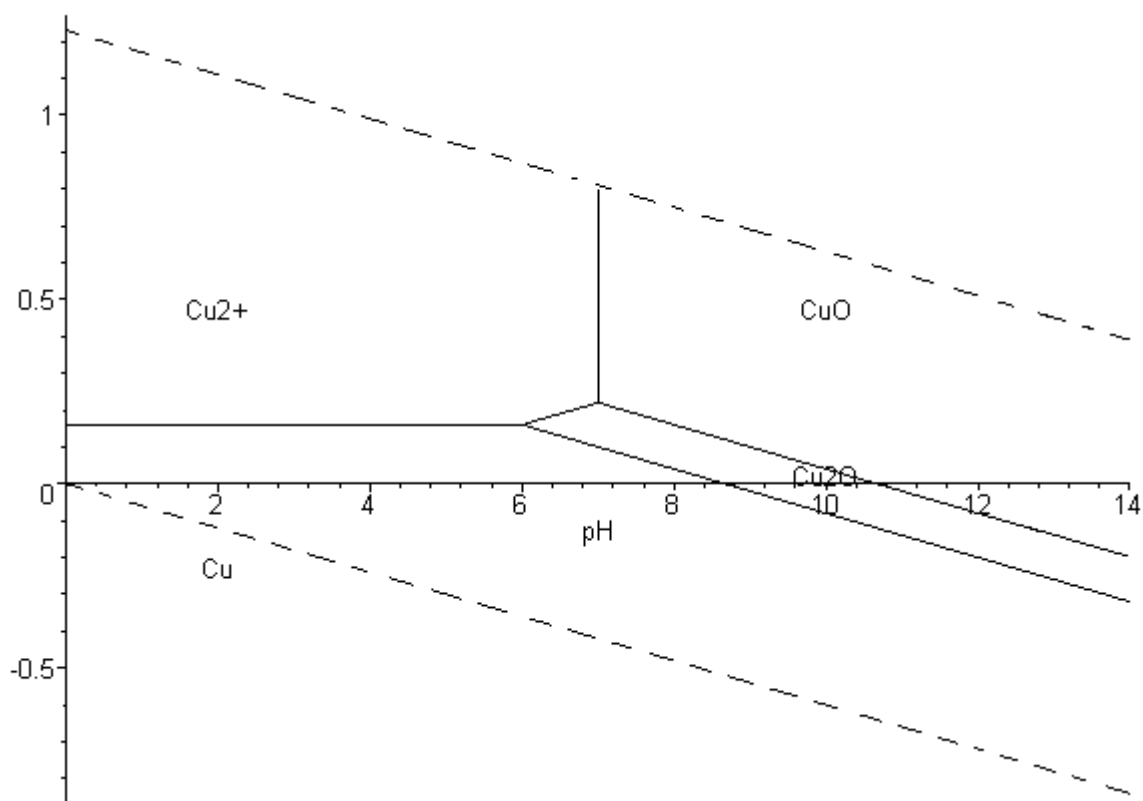
E1-2. À l'anode on est en dessous du potentiel d'oxydation de l'argent mais au dessus de celui du fer ; à la cathode on est au dessus du potentiel de réduction du fer.

$$m = M_{\text{Cu}} \frac{It}{2F} ; \quad E = 2 \frac{m}{M_{\text{Cu}}} FU = 9,1 \cdot 10^8 \text{ J} = 253 \text{ kWh}$$

E2-1a. La réaction : $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ est la combinaison des réactions : $2 \times (\text{Cu}^+ = e^- + \text{Cu}) - (\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu})$. On a donc :

$$\Delta_r G^0 = F \left(-2E^0(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) + E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) \right) = -RT \ln(K) \quad \text{ce qui nous donne } K = 3 \cdot 10^{11} \text{ la réaction est totale.}$$

E2-1b et c. En pointillé les droites de l'eau



Toutes les espèces sont stables dans l'eau mais s'il y a O_2 le cuivre s'oxydera.

E2-1d. CuO est solubilisé à $pH < 7$ et Cu_2O à $pH < 6$.

E2-2a. $2S + 3O_2 + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + 4H^+$ et donc :

$$RT \ln(K) = -\Delta_r G^0 = 12F \left(E^0(O_2/H_2O) - E^0(SO_4^{2-}/S) \right) \Rightarrow K = 3.10^{181} \quad (\text{no comment})$$

E2-2a. En supposant le milieu suffisamment acide pour qu'il n'y ait pas précipitation des hydroxydes : $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$

E2-3a. Aucune réaction d'oxydoréduction ne peut se passer, les concentrations sont inchangées sauf pour Fe^{3+} car il y a apparition de l'hydroxyde ferrique. À $pH = 3$

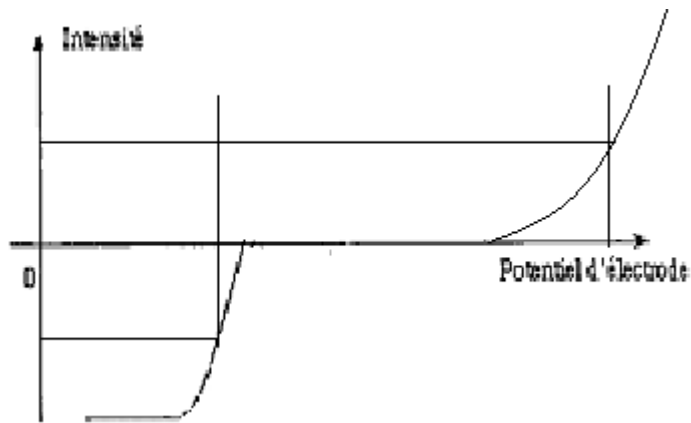
$$[Fe^{3+}] = \frac{K_s}{[HO^-]^3} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

E2-3b. On peut oxyder les ions ferreux par le dioxygène, les ions ferriques précipitent. (sans précaution $Fe(OH)_3$ n'est pas filtrable).

E3-1. Anode : $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$; cathode : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$. La d.d.p.

thermodynamique vaut : $U = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log(h^4 P_{O_2}) - 0,34 - \frac{0,06}{2} \log([Cu^{2+}]) = 0,91V$

E3-2



$$E = 2 \frac{m}{M_{Cu}} F U = 6,4 \cdot 10^9 \text{ J} = 1772 \text{ kWh}$$
 E3-3. . Ce qui est beaucoup plus que précédemment
 puisque la tension appliquée est 7 fois plus grande.