

Ce problème illustre les **propriétés électriques, thermiques et chimiques du cuivre** et comporte trois volets indépendants : la conduction électrique et la détermination de la conductivité (première partie), la conduction thermique et la détermination des grandeurs thermiques caractéristiques (seconde partie) enfin l'oxydation sèche du cuivre (troisième partie).

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que :

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés ;*
- *tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italiques ont pour objet d'aider à la compréhension du problème mais ne donnent pas lieu à des questions ;*
- *tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par les candidat(e)s ;*
- *les données numériques de chimie sont regroupées à la fin de la partie chimie ;*
- *un document-réponse (en partie chimie) sera complété puis remis avec la copie.*

Historiquement, le cuivre est le premier métal travaillé par l'homme et l'âge du bronze doit son nom à la découverte de cet alliage de cuivre et d'étain. Le cuivre est un métal malléable et ductile, caractérisé par d'excellentes caractéristiques électriques et thermiques.

TROISIEME PARTIE

PHENOMENES D'OXYDATION DU CUIVRE

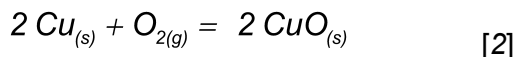
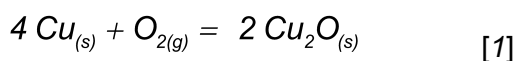
Le cuivre métallique et les oxydes de cuivre (I) ou (II) sont couramment utilisés en catalyse hétérogène. L'interprétation des propriétés catalytiques implique la connaissance des conditions thermodynamiques d'accès à ces divers degrés d'oxydation du cuivre.

A / Oxydation du cuivre

Considérons l'oxydation d'un métal M en oxyde, suivant la réaction : métal + O₂ = oxyde.

A1. Définir la variance v du système à l'équilibre. La calculer dans le cas où métal et oxyde sont dans des phases solides ou liquides non miscibles. Commenter le résultat obtenu.

Le cuivre métallique solide peut s'oxyder au contact du dioxygène de l'air pour donner deux oxydes Cu₂O et CuO, suivant les réactions suivantes :



pour lesquelles les enthalpies libres standard de réaction s'écrivent respectivement en fonction de la température :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -337 + 0,15 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0(T) = -314 + 0,18 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

Tous les calculs thermodynamiques seront réalisés pour un coefficient stoechiométrique du dioxygène égal à l'unité et dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

A2. Préciser les degrés d'oxydation du cuivre dans Cu₂O et CuO.

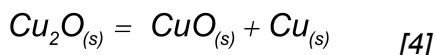
Les variations des enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ ont été tracées en fonction de la température T sur le document-réponse, qui devra être complété puis rendu avec la copie.

A3. Préciser sur ce document les domaines d'existence respectifs du métal et de son oxyde vis-à-vis des droites référencées [1] et [2]. (*se limiter au domaine de température où les composés demeurent solides*)

A4. Ecrire l'équilibre d'oxydation de Cu₂O en CuO qui sera noté [3].

Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_3^0(T)$ en fonction de T ; tracer ses variations sur le document-réponse en précisant les domaines d'existence respectifs de chacun des oxydes.

L'équilibre de dismutation de l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique et en cuivre métal s'écrit :



A5*a. Exprimer numériquement la loi de variation de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_4^0(T)$ en fonction de T ; analyser le résultat obtenu.

A5*b. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante, sur l'équilibre [4] ? (justifier qualitativement la réponse)

A5*c. Quelle est la variance de cet équilibre ? Montrer que l'existence simultanée des trois solides est impossible. Qu'est-il possible de conclure sur la dismutation de Cu₂O ?

A5*d. Corriger (si nécessaire) les domaines d'existence des différentes espèces solides sur le document-réponse.

Appliquons ces résultats à l'étude de la corrosion sèche du cuivre.

A6*a. Sur le graphe précédent, représenter les variations de $Y = RT \ln [p(\text{O}_2)/p^0]$ en fonction de la température, pour les deux pressions partielles suivantes : $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et 10^{-8} bar , avec $p^0 = 1 \text{ bar}$. (l'air contient 20% en moles de dioxygène)

A6*b. En utilisant le document-réponse,

- déterminer si l'air sec peut oxyder le cuivre à 298 K, sous un bar ;
- estimer la température jusqu'à laquelle le cuivre ne peut s'oxyder sous une pression de 10^{-8} bar ;
- évaluer dans quel domaine de pression de dioxygène il est nécessaire d'opérer pour que le cuivre ne soit pas oxydé à 298 K.

Considérons un réseau de tubulures en cuivre, à l'intérieur d'un échangeur thermique, au contact d'air sec à la température de 900 K, sous la pression atmosphérique.

A7. Décrire l'oxydation (ou non) du cuivre.

B / Etude structurale

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.

B1*a. Représenter la maille élémentaire (vue en perspective cavalière ou en projection) ; préciser le nombre d'atomes par maille.

B1*b. A partir de la donnée de la masse volumique ($\rho_{\text{Cu}} = 8960 \text{ kg.m}^{-3}$), déterminer (en picomètres) la valeur du paramètre de maille a_{Cu} , puis le rayon métallique du cuivre R_{Cu} , en adoptant le modèle de sphères dures indéformables.

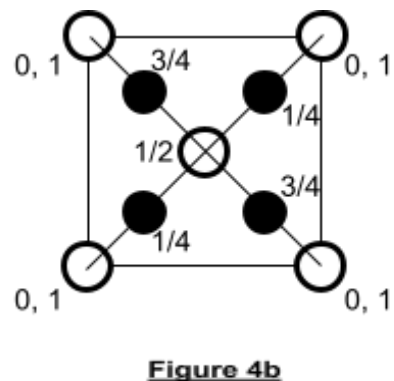
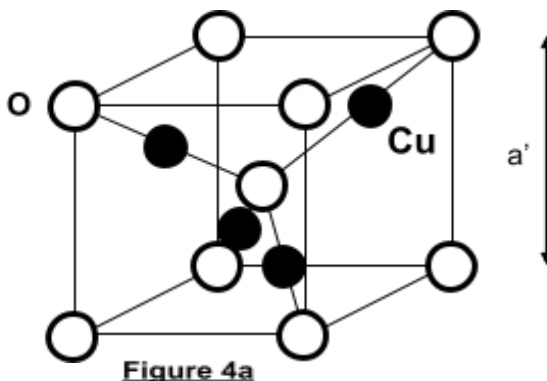
B1*c. Repérer puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure ; évaluer (en pm) le rayon maximal R_M d'un atome étranger pouvant occuper un tel site.

Le bronze est un alliage dans lequel de l'étain est incorporé au cuivre ; parmi les compositions classiques, prenons l'alliage 95 % Cu et 5 % Sn (pourcentages massiques).

B2. S'agit-il d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse. Evaluer les pourcentages atomiques en Cu et Sn.

Données pour Sn : masse atomique molaire : $118,7 \text{ g.mol}^{-1}$; rayon métallique : 151 pm.

L'oxyde cuivreux Cu_2O (cuprite) possède une maille cristallographique cubique, d'arête a' ; les figures 4a et 4b ci-dessous représentent cette maille en perspective cavalière (a) et en projection orthogonale (b), où figurent les cotes des différents atomes.



B3*a. Déterminer le nombre d'atomes de cuivre et d'oxygène ainsi que les sous-réseaux formés par chaque espèce.
Quel est le polyèdre formé par les atomes de cuivre ? Est-il régulier ?

B3*b. Exprimer puis calculer la masse volumique ρ' de cet oxyde, sachant que $a' = 427$ pm.

B3*c. Les atomes de cuivre et d'oxygène étant en contact le long des demi-diagonales, calculer le rayon R'_{Cu} de l'ion cuivre dans cet oxyde sachant que le rayon R'_O de l'ion oxygène est évalué à 110 pm.

B3*d. Quelle est la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion de la structure cuprite, dès lors que les tables fournissent, pour les rayons des ions cuivre et oxygène, les valeurs respectives : 96 pm et 140 pm.

En réalité la cuprite est un matériau semi-conducteur p lié à la non-stoechiométrie du composé pour lequel la formule $Cu_{2-x}O$ est proposée.

B4. Déterminer x sachant que la masse volumique associée vaut $\rho'_x = 5910 \text{ kg.m}^{-3}$; comment cette formule peut-elle être compatible avec la neutralité électrique du composé ?

C / Croissance de la couche d'oxyde Cu_2O

Après adsorption chimique du dioxygène sur le substrat de cuivre, germination de l'oxyde, puis croissance latérale des germes, la surface du métal se recouvre uniformément d'une couche d'oxyde Cu_2O , dont l'épaisseur $E(t)$ croît généralement avec le temps, selon une loi parabolique :

$E^2(t) = \alpha t$. La croissance s'explique grâce à un mécanisme en trois étapes :

- mise en solution très rapide d'ions Cu^+ dans l'oxyde à l'interface Cu / oxyde ,
- diffusion lente des ions Cu^+ dans l'oxyde,
- réaction très rapide à l'interface oxyde / O_2 , donnant Cu_2O .

Les concentrations en Cu^+ aux deux interfaces de l'oxyde peuvent être considérées comme constantes au cours du temps. Si $C(z)$ est la concentration en ions Cu^+ à l'abscisse z , D le coefficient de diffusion et j_D le flux d'ions Cu^+ (par unité de surface) se déplaçant parallèlement à

Oz dans l'oxyde, la loi de Fick permet d'écrire :
$$j_D = -D \frac{\partial C}{\partial z}$$

C1*a. Que signifie le signe moins ? En quelle unité exprime-t-on le coefficient de diffusion D ?

C1*b. En désignant par C_0 et C_E les concentrations constantes en Cu^+ dans l'oxyde respectivement en $z = 0$ et $z = E$, exprimer le flux j_D en régime permanent.

L'augmentation dE de la couche d'oxyde pendant dt est proportionnelle au flux j_D trouvé précédemment : $dE(t) = \gamma j_D dt$, avec γ positif.

C1*c. En déduire la loi de croissance $E(t)$.

Pour un échantillon de cuivre à 903 K, les expériences ont fourni les résultats suivants :

$E (\mu m)$	4,9	9,9	14,8	23
t (heures)	9	36	81	196

C1*d. Par une construction graphique simple, montrer que la loi précédente est vérifiée.

Si l'épaisseur de la couche d'oxyde évolue suivant une loi parabolique, l'évolution de la variation de masse de l'échantillon Δm peut être contrôlée en fonction du temps, au moyen de thermobalances (balances très précises). La loi s'écrit alors $(\Delta m)^2 = \alpha t$.

Influence de la température à pression d'oxygène constante

La cinétique de l'oxydation dépend de la température à laquelle celle-ci se produit.

C2*a. En utilisant la figure 5, évaluer les constantes d'oxydation α (exprimées en $(\text{mg})^2 \cdot \text{h}^{-1}$) aux températures suivantes : 1138 K et 1248 K.

C2*b. Ecrire la loi de variation de la constante α en fonction de la température, sachant qu'elle obéit à la loi d'Arrhenius. Calculer l'énergie d'activation E_a de cette réaction d'oxydation, entre 1138 K et 1248 K.

Influence de la pression partielle d'oxygène à température constante

L'étude de la variation de la constante d'oxydation α en fonction de la pression partielle d'oxygène permet d'identifier le mécanisme de transport dominant lors de la croissance de la couche d'oxyde. La figure 6 représente les variations de α en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène pour différentes températures.

C3. A l'aide de ce tracé, déterminer le coefficient n (entier) tel que $\alpha = \alpha_0 [p(\text{O}_2)]^{1/n}$ pour une température de 1173 K.

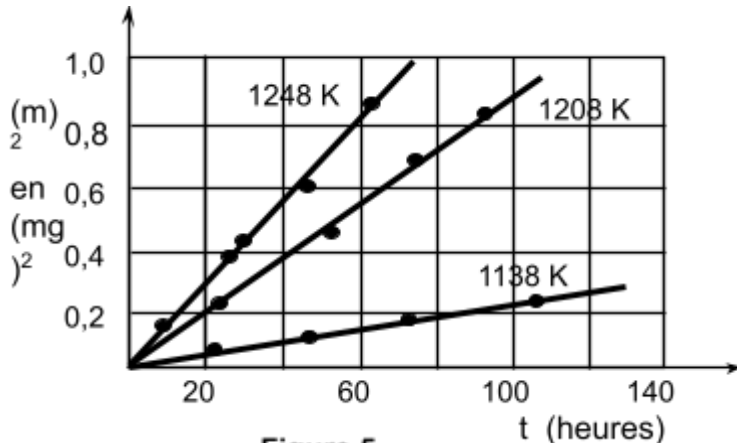


Figure 5

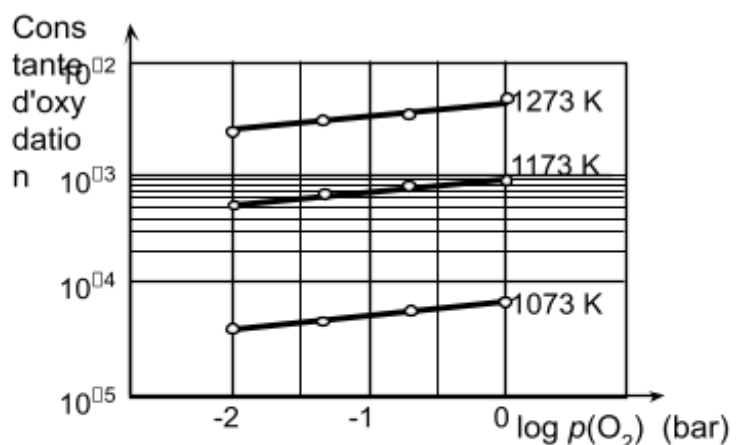


Figure 6

DONNEES NUMERIQUES

* n désigne le logarithme népérien et log le logarithme décimal.

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : O : 16,0 ; Cu : 63,5 ; Sn : 118,7

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamiques :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol^{-1}	Entropie molaire standard à 298 K (S°) en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Température de fusion (T_f) en K	Enthalpie molaire de fusion à T_f , sous 1bar (ΔH_{fus}) en kJ.mol^{-1}
$\text{Cu}_{(s)}$	0	33,2	1356	13,0
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	- 168,5	93,1	1508	56,1
$\text{CuO}_{(s)}$	- 157,0	42,6	1600	
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,2		
$\text{H}_{2(g)}$	0	130,6		
$\text{H}_2\text{O}_{(a)}$	- 241,8	188,7		

FIN DE L'EPREUVE

Document réponse à compléter et rendre avec la copie

