

Quelques aspects de la chimie du cuivre

Partie A : Le métal

A.1- Dans ^{63}Cu , il y a $Z = 29$ protons et $N = A - Z = 34$ neutrons.

A.2- 29 protons et 36 neutrons dans ^{65}Cu .

A.3- $M_{\text{Cu}} = 69,2\%.63 + 30,8\%.65 = 63,62 \text{ g.mol}^{-1}$.

Car la masse molaire d'un atome est égale à son nombre de masse.

A.4- Les trois règles demandées sont celles de :

- Règle de Klechkowsky : on remplit les orbitales atomiques par ordre d'énergie croissante

- Principe de Pauli : Sur une même orbitale atomique, les deux électrons sont de spin opposés.

- Règle de Hund : Lorsque plusieurs orbitales atomiques sont de même niveau énergétique, les électrons occupent le maximum d'orbitales atomiques.

Configuration électronique du cuivre : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, soit $[\text{Ar}] 3d^9$

Les électrons de cœur sont

Les électrons de valence sont

A.5- $\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Partie B : Etude des oxydes de cuivre

B.1- $4 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{O} \quad (1)$

$2 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ CuO} \quad (2)$

B.2- a- $\Delta_r H_1^0 = - 337,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

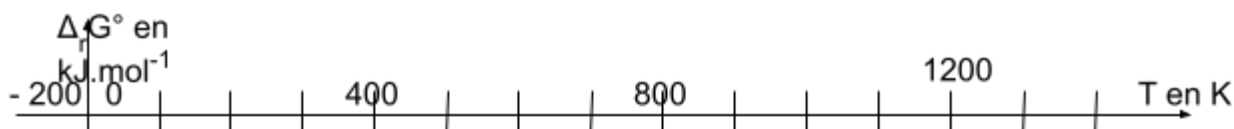
b- $\Delta_r S_1^0 = - 152,04 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

c- $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 = - 337,2 + 152,04.10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$

d- $\Delta_r H_2^0 = - 314,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S_2^0 = - 186,44 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$e- \Delta_r G^0_2 = \Delta_r H^0_2 - T \Delta_r S^0_2 = -314,6 + 186,44 \cdot 10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

B.3-



B.4- Il faut $\Delta_r G_1 < 0$ soit $\Delta_r G^0_1 + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} < 0$ donc $P_{O_2} > P^0 \cdot e^{\frac{\Delta_r G^0_1}{RT}}$

Application numérique : $P_{O_2} = 7,9 \cdot 10^{-60}$ bar.

Conclusion : L'oxydation du cuivre se fait à pression extrêmement basse.

B.5- a- $Cu_2O = Cu + CuO$ (3)

b- La pression n'est pas un facteur d'équilibre car il n'y a que des solides.

$$(3) = \frac{[(2) - (1)]}{2} \text{ donc } \Delta_r G^0_3 = \frac{\Delta_r G^0_2 - \Delta_r G^0_1}{2}$$

Application numérique : $\Delta_r G^0_3 = 11,30 + 17,2 \cdot 10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$

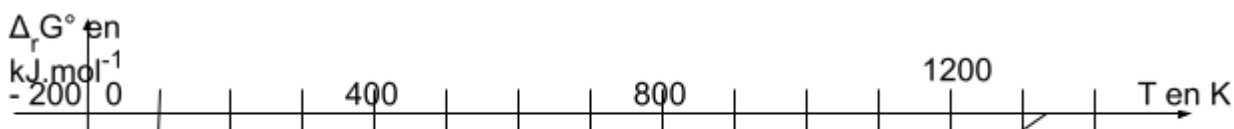
d- $\Delta_r G^0_3 > 0$ quelque soit la température. L'affinité chimique standard et l'affinité chimique sont donc négatives quelque soit la température car il n'y a que des solides.

La réaction est donc totalement déplacée vers la gauche : si on met Cu et CuO en présence, ils réagissent totalement jusqu'à disparition du réactif limitant et en formant Cu_2O .

Les trois solides est impossible puisque si Cu et CuO sont en présence, ils réagissent ensemble jusqu'à disparition de l'un des deux.

B.6- a- $2 Cu_2O + O_2 = 4 CuO$ (4)b- $(4) = 2 \cdot (2) - (1)$

$$\Delta_r G^0_4 = 2 \cdot \Delta_r G^0_2 - \Delta_r G^0_1 = -292,0 + 220,84 \cdot 10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$



B.7- Cu est oxydé par l'oxygène de l'air a priori en Cu_2O ou CuO .

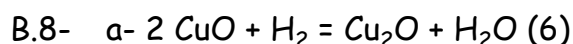
CuO

Pour le savoir, calculons $\Delta_r G^\circ$ pour ces deux réactions (1) et (2) :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = -13,4 \text{ T.}$$

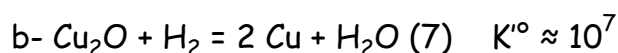
On peut tracer et voir graphiquement dans quel domaine on se trouve ou bien calculer $\Delta_r G^\circ(700 \text{ K}) = -9,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et reporter cette valeur sur le graphe.

Dans les 2 cas, on voit que le cuivre s'oxyde en CuO .



$$(6) = \frac{(5) - (4)}{2} \text{ donc } \Delta_r G_6^0 = \frac{\Delta_r G_5^0 - \Delta_r G_4^0}{2} \text{ et } K_6^0 = \left(\frac{K_5^0}{K_4^0} \right)^{1/2}$$

$$\Delta_r G_6^0 = -95,8 + 0,3331 \text{ T (en kJ.mol}^{-1}) \text{ et } K_6^0 = K^\circ = 5,61.10^{-11} \text{ à } 700 \text{ K.}$$



c- La réaction (7) étant totale, elle va déplacer l'équilibre (6) dans le sens de la consommation de CuO .

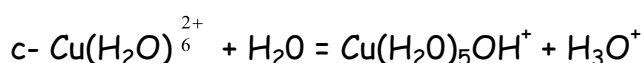
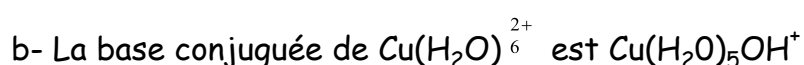
En admettant que la réaction (6) se fasse, le Cu_2O formé est consommé dans la réaction (7) et c'est en fait la réaction suivante qui se fait :



Cette réaction est prépondérante devant la (6) et bien que la (6) et la (8) se fassent simultanément, on ne verra pas les produits de formation de la réaction (6).

Partie C : Le cuivre en solution

C.1- a- Une espèce capable de céder un proton est appelé un acide.



d- En négligeant l'autoprotolyse de l'eau (puisque le pH est inférieur à 6,5, on peut négliger OH^- devant H_3O^+) et en considérant que l'acide est peu dissocié

(à vérifier), on peut prendre $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$ et $\text{pK}_a = 2\text{pH} + \log c = 7,2$.
On vérifie que $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$ et que l'acide est donc peu dissocié.

C.2- a- Lors du début de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, on peut considérer que K_{s1} est vérifié et que de plus, $[\text{Cu}^{2+}] = C_0$.

Donc $K_{s1} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_{s1}}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
Le pH de précipitation demandé est donc $\text{pH} = 5$.

b- Lorsque $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ précipite à $\text{pH} = 5$, la base conjuguée $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est très minoritaire par rapport à cet acide $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ puisque c'est seulement à partir de $\text{pH} = \text{pK}_a - 1 = 6,2$ que sa concentration commence à prendre de l'importance. On pourra donc négliger l'acidité de l'ion cuivre II hydraté pour l'étude de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

C.3- a- Pour un dosage pHmétrique, on utilise le plus couramment une électrode de verre (électrode de mesure) et une électrode au calomel saturé (électrode de référence). Ces deux électrodes sont souvent combinées.

b- Deux réactions se font :

réaction (a) : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $K_a = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$

réaction (b) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ $K_b = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{20}$.

En fait, en travaillant sur la même quantité de OH^- (puisque l'on dose par OH^-),

on a la réaction (b') : $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ avec $K_{b'} = \sqrt{K_b} = 10^{10}$ à la place de réaction (b).

c- En comparant K_a et $K_{b'}$, on voit que c'est la réaction (a) qui se fait en premier (de toutes façons, pour que la réaction (b') se fasse, il faut que le produit $[\text{Cu}^{2+}]^{1/2}[\text{OH}^-]$ atteigne la valeur $\sqrt{K_b}$).

d- $V_{\text{éqa}} = 10\text{mL}$ et $V_{\text{éqb}} = 20\text{mL}$.

e- Pour l'acide nitrique, $C_{\text{acide}} \cdot V_{\text{acide}} = C_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$ à l'équivalence soit : $C_1 \cdot V_0 = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{éqa}}$ et $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui concorde avec le pH initial si on tient compte de l'activité et non de la concentration en ions H_3O^+).

Pour les ions cuivre II, $\frac{C_2 \cdot V_0}{2} = C_{\text{OH}^-} \cdot (V_{\text{éqb}} - V_{\text{éqa}})$ lors de la deuxième équivalence car il faut tenir compte des coefficients stoechiométriques des réactifs et $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

f- Si on prend comme point le début de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, soit

$\text{pH} = 4,8$, $[\text{OH}^-] = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$, $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_2}{2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
On retrouve alors $K_s = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 9,95 \cdot 10^{-21} \approx 10^{-20}$.

C.4- a- Au point C, $\text{pH} = 4,5$, $\text{pOH} = 9,5$, $[\text{OH}^-] = 10^{-9,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et l'équilibre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$ est réalisé, donc $K_{s1} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ est vérifié.
On en déduit $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

b- Cu est au degré d'oxydation 0 dans Cu et au degré I dans Cu_2O .
Cu est donc en bas (il est plus réducteur) et Cu_2O est à droite entre Cu et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

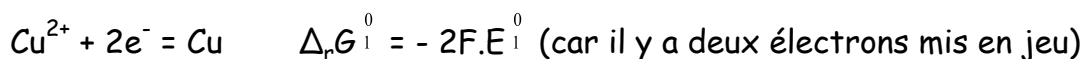
c- $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$ $E_5 = E_5^0 + 0,03 \log [\text{H}^+]^2 \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$
 $\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ $E_4 = E_4^0 + 0,03 \log [\text{H}^+]^2 \cdot \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

En superposant ces deux droites sur le diagramme, le domaine de stabilité de l'eau se trouve entre les deux et on voit que toutes les espèces ont un domaine commun avec celui de l'eau. On en déduit que toutes les espèces du cuivre sont stables dans l'eau.

d- Au point A, $E = 0,31 \text{ V} = E_1 = E_1^0 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$ car $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$.
Or, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $E_1^0 = 0,34 \text{ V}$.

e- On peut utiliser un triangle (cycle de Born-Haber) ou bien combiner les demi-équations de la façon suivante :

$\Delta_r G^\circ = -n.F.E$ pour une demi-équation rédox dans le sens de la réduction : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ mais sa valeur ne sert pas et représente le nombre d'électrons mis en jeu.



$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0 + \Delta_r G_3^0 \Rightarrow E_1^0 = \frac{E_2^0 + E_3^0}{2} = 0,34 \text{ V.}$$

$$f- \text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+ \quad E_2 = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_2^0 = 0,16 \text{ V.}$$

$$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu} \quad E_3 = E_3^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+] = 0,46 \text{ V.}$$

D'où le diagramme suivant :

g- On voit que Cu^+ existe dans deux domaines disjoints, c'est donc qu'il n'est pas stable dans l'eau : il se dismute en Cu et Cu^{2+} suivant la réaction suivante : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

Pour cette réaction, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_3^0 - \Delta_r G_2^0 = F(E_2^0 - E_3^0) = -RT \ln K^\circ$.

On obtient alors $0,06 \log K^\circ \approx E_3^0 - E_2^0$, d'où $K^\circ = 10^6$.

$$h- K^\circ = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}. \text{ Au maximum, } [\text{Cu}^{2+}] \text{ vaut } 0,1 \text{ mol.L}^{-1},$$

$$\text{Donc } [\text{Cu}^+] = \sqrt{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K^\circ}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$i- K'_{s2} = [\text{Cu}^+].[OH^-].$$

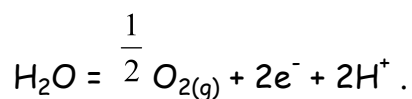
Au point B, $[OH^-] = 10^{-10,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $K'_{s2} = 10^{-11,5}$,

Soit $K'_{s2} = 3,2 \cdot 10^{-12}$.

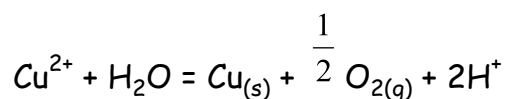
C.5- a- H_2O est réductible en $\text{H}_{2(g)}$ et Cu^{2+} est réductible en $\text{Cu}_{(s)}$.

Comme la masse augmente à la cathode, c'est la réaction $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ qui se produit.

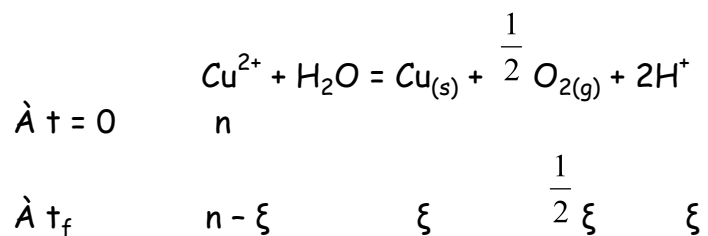
b- H_2O est oxydable en $\text{O}_{2(g)}$ suivant la réaction suivante :



c- Le bilan de la réaction d'électrolyse est donc :



d- Ecrivons le tableau d'avancement pour cette réaction d'électrolyse :



En raisonnant sur un litre de solution, $n_{Cu(s) \text{ apparu}} = \xi = \frac{0,635}{63,5} = 10^{-2} \text{ mol.}$

Donc $n_{H^+} = 2\xi = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$ et $[H^+] = \frac{2\xi}{V} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$

On trouve alors $pH = -\log [H^+] = 1,7.$