

PROBLEME DE PHYSIQUE CHIMIE

CUIVRE ET SUPRACONDUCTIVITE

Une annexe donnant le diagramme E-pH du cuivre, des données et un formulaire global se trouve en fin d'énoncé.

PARTIE CHIMIE

A) Etude cristallographique du cuivre :

Le cuivre comme de nombreux métaux cristallise suivant la structure cubique à face centrée.

- 1) Représenter en perspective l'allure d'une maille élémentaire.
- 2) Définir en une phrase le terme de coordinence. Préciser sa valeur dans le cadre de la structure étudiée.
- 3) Comment s'effectue le contact entre les atomes ? En déduire la relation entre le paramètre de maille et le rayon atomique R .
- 4) Combien y a-t-il d'atomes par maille ?
- 5) Définir la compacité C , donner son expression littérale puis l'évaluer numériquement. Est-ce une structure compacte ?
- 6) Soient M la masse molaire du cuivre, R son rayon atomique, N_a le nombre d'Avogadro et ρ la masse volumique du cuivre, déterminer la relation entre M , R , N_a et ρ .
- 7) Application numérique : évaluer M . En déduire la période de la classification des éléments à laquelle appartient le cuivre.

B) Diagramme E-pH du cuivre :

Les espèces prises en compte sont : $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, Cu^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$. On ne tient donc pas compte du degré d'oxydation +III.

On supposera que la concentration totale en espèces dissoutes vaut $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 8) Classer les espèces par degré commun d'oxydation et déterminer pour chaque degré d'oxydation les domaines de prédominance de chacune des espèces en fonction du pH.

Etude du couple Cu(II)/Cu(I) :

L'allure du diagramme E-pH du couple Cu(II)/Cu(I) (figure 1) est le suivant :

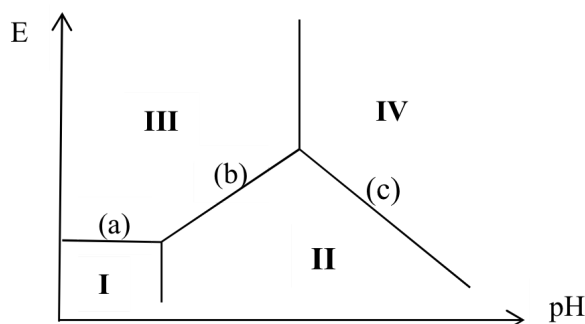


Figure 1 : diagramme E-pH du couple Cu(II)/Cu(I)

- 9) Reproduire sur votre copie l'allure de ce diagramme E-pH en y plaçant les espèces numérotées de I à IV.
- 10) Quelle est la valeur du potentiel du segment horizontal (a) ?
- 11) Déterminer la pente puis l'équation complète du second segment (b).

On admettra que la pente du troisième segment (c) est de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$.

Etude du couple Cu(I)/Cu(0) :

L'allure du diagramme E-pH du couple Cu(I)/Cu(0) (figure 2) est le suivant :

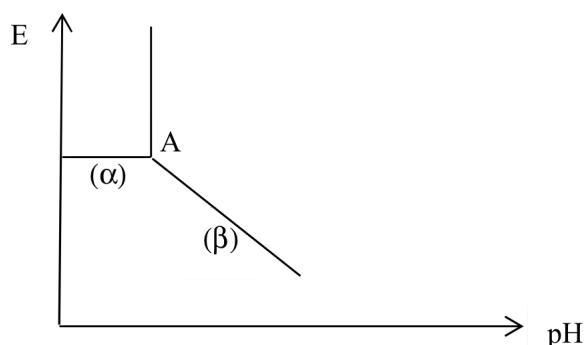


Figure 2 : diagramme E-pH du couple Cu(I)/Cu(0)

- 12) Déterminer les coordonnées du point A ainsi que la pente du second segment (β). En déduire l'équation complète du segment (β).

Diagramme E-pH provisoire :

- 13) Superposer les deux diagrammes E-pH précédents. Commenter. Préciser le pH d'intersection des segments (b) et (β).

Diagramme E-pH du cuivre :

- 14) Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})$ du couple Cu(II)/Cu(0).
- 15) Donner l'équation du potentiel correspondant à la frontière Cu(II)/Cu(0) pour $\text{pH} < 3$. Est-il nécessaire d'étudier ce couple pour $\text{pH} > 3$? Justifier.
- 16) Sur votre copie, reproduire le diagramme E-pH du cuivre fourni en annexe. Compléter la frontière manquante et placer les différentes espèces du cuivre. La représentation doit être claire et soignée car elle servira à nouveau par la suite.
- 17) On considère la réaction chimique : $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}$. Comment nomme-t-on ce type de réaction ? Evaluer sa constante d'équilibre K_{dis}° .

C) Diagramme E-pH de l'eau ou de ses ions :

L'eau (ou ses ions) peut agir comme oxydant ou comme réducteur.

Dans cette partie, on supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P_{\text{H}_2} \square P_{\text{O}_2} \square P^\square$ avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$ ou 10^5 Pa .

- 18) Ecrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites $E = f(\text{pH})$, figurant dans le diagramme E-pH de l'eau.
- 19) Superposer le diagramme E-pH de l'eau sur le diagramme E-pH du cuivre tracé à la question 16).
- 20) Pourquoi le cuivre est-il qualifié de métal noble ? Justifier son utilisation dans la marine antique (scaphandre, poulie...). Connaissez-vous d'autres métaux nobles ? En citer deux.

D) Lixiviation du cuivre et préparation d'une solution de cuivre II :

- 21) Définir en une phrase le terme de lixiviation acide.
- 22) On considère la réaction chimique : $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
Evaluer la constante d'équilibre K_{lix}° de cette réaction.
- 23) A partir de quelle valeur de pH faut-il travailler pour obtenir une solution de concentration minimale égale à 1 mol.L^{-1} de cuivre (II) dissous ?
- On désire réaliser une solution d'acide sulfurique satisfaisant cette condition.
- 24) En remarquant que la 1^{ère} acidité est forte (réaction totale), que la 2^{ème} acidité est faible et, en ne considérant que la (ou les) réaction(s) prépondérante(s), établir une relation entre la concentration C d'une solution d'acide sulfurique et la concentration en ions H_3O^+ .
- 25) Quelle est la valeur minimale de C pour que le pH soit inférieur à 4 ?

E) Détermination expérimentale de la composition d'une céramique supraconductrice :

Les céramiques supraconductrices de formule générale $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ présentent un état supraconducteur pour des températures supérieures à celle de l'azote liquide sous la pression atmosphérique et sont ainsi qualifiées de supraconducteurs à haute température critique. Elles contiennent des anions oxydes, des cations Y^{3+} et Ba^{2+} , ainsi que des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} en proportions variables.
La détermination expérimentale de leur composition peut s'effectuer en réalisant les deux expériences suivantes.

Expérience 1 :

- une petite quantité de solide (de l'ordre de 10^{-4} mol) est dissoute, à chaud, dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ;
- on ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode ;
- le dosage du diiode formé nécessite un volume $V_{1\text{eq}}$ de 26,7 mL de thiosulfate de sodium à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Expérience 2 :

- la même quantité de solide est maintenant dissoute, à froid, dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ;
- on ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode ;
- le dosage du diiode formé nécessite, cette fois, un volume $V_{2\text{eq}}$ de 35,6 mL de thiosulfate de sodium à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 26) En s'appuyant sur l'échelle des potentiels standard et l'absence d'ions iodure, quelle réaction d'oxydo-réduction s'attend-on à observer pour les ions Cu^{3+} en solution aqueuse à $\text{pH} = 0$?
- 27) Cette réaction n'est pas observée à froid. Proposer une explication.
- 28) a) Après dissolution à chaud de la céramique supraconductrice dans la solution d'acide chlorhydrique, sous quelle(s) forme(s) ionique(s) se trouve(nt) le cuivre dans l'expérience 1 ?

b) Après dissolution à chaud de la céramique supraconductrice dans la solution d'acide chlorhydrique, sous quelle(s) forme(s) ionique(s) se trouve(nt) le cuivre dans l'expérience 2 ?

29) Ecrire la (ou les) réaction(s) chimique(s) qui aboutit(ssent) à la formation du précipité CuI.

30) Ecrire la réaction du dosage du diiode par le thiosulfate.

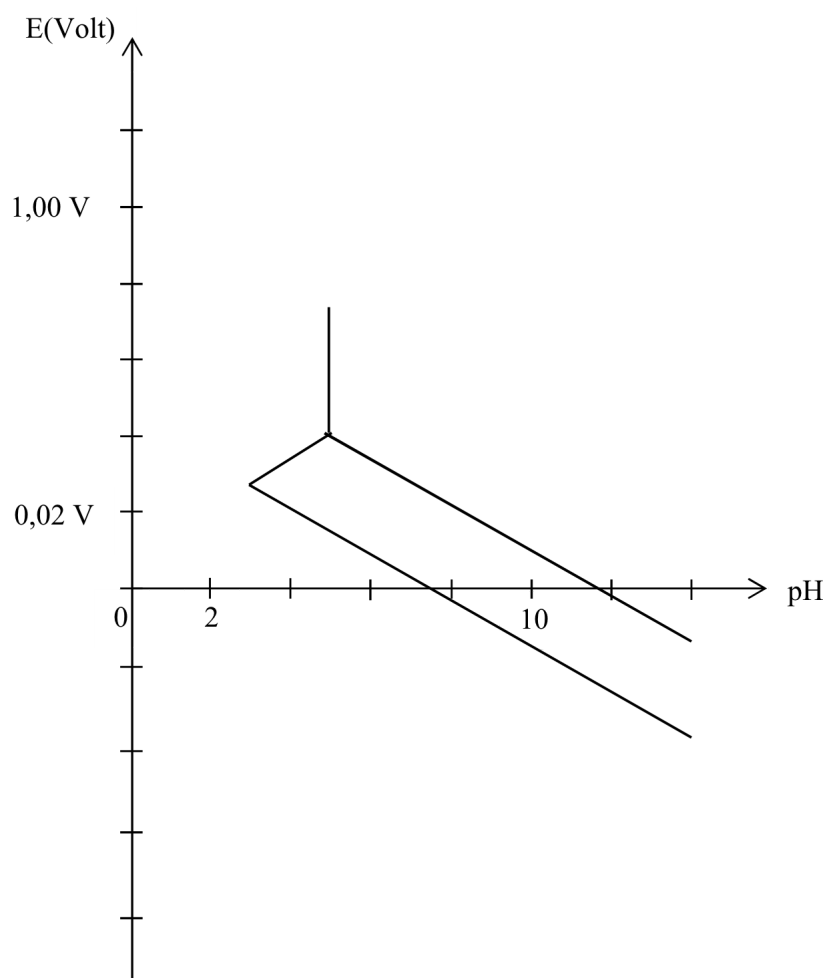
31) On note respectivement x et y les nombres de moles initiales de Cu^{2+} et de Cu^{3+} contenues dans la pastille supraconductrice solide qui a été dissoute.

Déterminer une relation entre x , y , $V_{1\text{éq}}$ et $V_{2\text{éq}}$. Evaluer le rapport $\frac{x}{y}$.

32) Déterminer la valeur de n dans la formule brute de la céramique supraconductrice.

ANNEXE

Diagramme E-pH du cuivre



Données :

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Rayon atomique du cuivre : $R = 128 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

Densité du cuivre : $d = 8,9$.

Potentiels standard à 298 K :

$$E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2,3 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

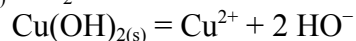
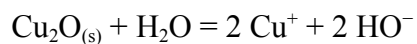
$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

Produits de solubilité :

$$pK_{s1}(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = 30.$$

$$pK_{s1}(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 20.$$



L'acide sulfurique (H_2SO_4) est un diacide dont la 1^{ière} acidité est forte et la 2^{ième} acidité est faible. On donne $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$.

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

Fin de l'énoncé de la partie chimie