

CONCOURS 2000 ENS CACHAN

PROBLEME 1

Lalande J (Saint-Louis) ; Mesnil C (Hoche) ; Compain JC (Saint-Louis)

remarques : Il n'est pas impossible d'améliorer l'énoncé avant de se servir de ce sujet.

LE CUIVRE ET SES COMPLEXES

PARTIE A : CONFIGURATION ELECTRONIQUE

A1)

La règle de Klechkowski donne :

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^9$$

On a en réalité :

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^1 (3d)^{10}$$

La règle de Klechkowski, totalement empirique souffre des exceptions sans qu'il soit nécessaire de s'en étonner.

A2)

configuration Klechkowski :

- 4s : $\sigma_{4s} = (2*1) + (8*1) + (17*0.85) + (1*0.35) = 24.8$

$$Z^* = 4.2$$

$$E_{4s} = -13.6 * (4.2/3.7)^2 = -17.52 \text{ eV}$$

- 3d : $\sigma_{3d} = (2*1) + (8*1) + (8*1) + (8*0.35) = 20.8$

$$Z^* = 8.2$$

$$E_{3d} = -13.6 * (8.2/3)^2 = -101.6 \text{ eV}$$

$$E_{4s+3d} = \mathbf{-949.5 \text{ eV}}$$

configuration réelle :

- 4s : $\sigma_{4s} = (2*1) + (8*1) + (18*0.85) + (1) = 25.3$

$$Z^* = 3.7$$

$$E_{4s} = -13.6 * (3.7/3.7)^2 = -13.6 \text{ eV}$$

- 3d : $\sigma_{3d} = (2*1) + (8*1) + (8*1) + (9*0.35) = 21.15$

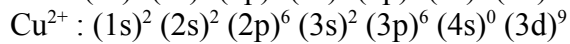
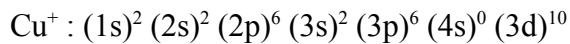
$$Z^* = 7.85$$

$$E_{3d} = -13.6 * (7.85/3)^2 = -93.12 \text{ eV}$$

$$E_{4s+3d} = \mathbf{-944.8 \text{ eV}}$$

Les constantes d'écran, choisies pour optimiser les rayons atomiques donnent des résultats médiocres pour les énergies. De plus les orbitales sont monoélectroniques, ce qui constitue une approximation lourde. Les résultats sont trop proches pour conclure.

A3)



A4)

Première ionisation : $|DE| = -E_{4s}$

$$|DE| = \mathbf{13.6 \text{ eV}}$$

Deuxième ionisation : Il faut calculer l'énergie pour l'ion Cu^{++}

$$\sigma_{3d} = (2*1) + (8*1) + (8*1) + (8*0.35) = 20.8 \text{ (cf A2)}$$

$$Z^* = 8.2$$

$$E_{3d} = -13.6 * (8.2/3)^2 = -101.6 \text{ eV}$$

$$|DE| = \mathbf{16.7 \text{ eV}}$$
 C'est très approché.

A5)

C'est la demi-somme arithmétique des AE et EI multipliée par une constante, il n'y a pas d'unité.

$$\mathbf{X = 1.42 \text{ (tabulé 1.36)}}$$

A6)

Cf cours

A7)

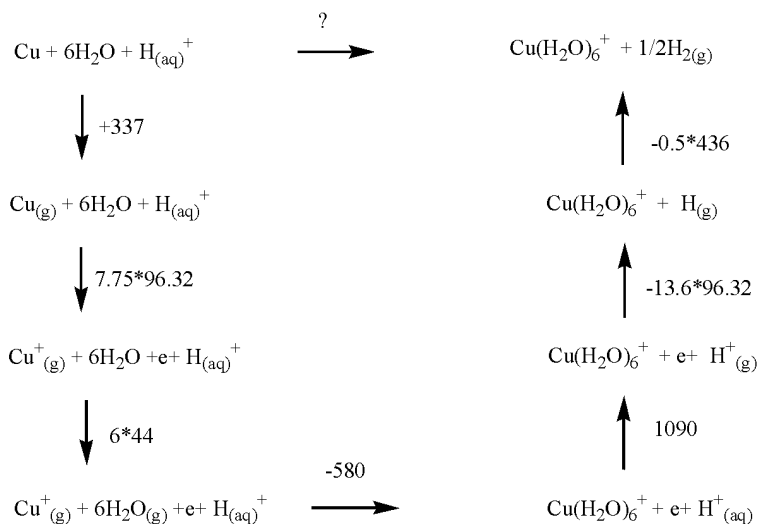
Nous ne comprenons pas la question.

PARTIE B : COMPLEXATION ET EQUILIBRES

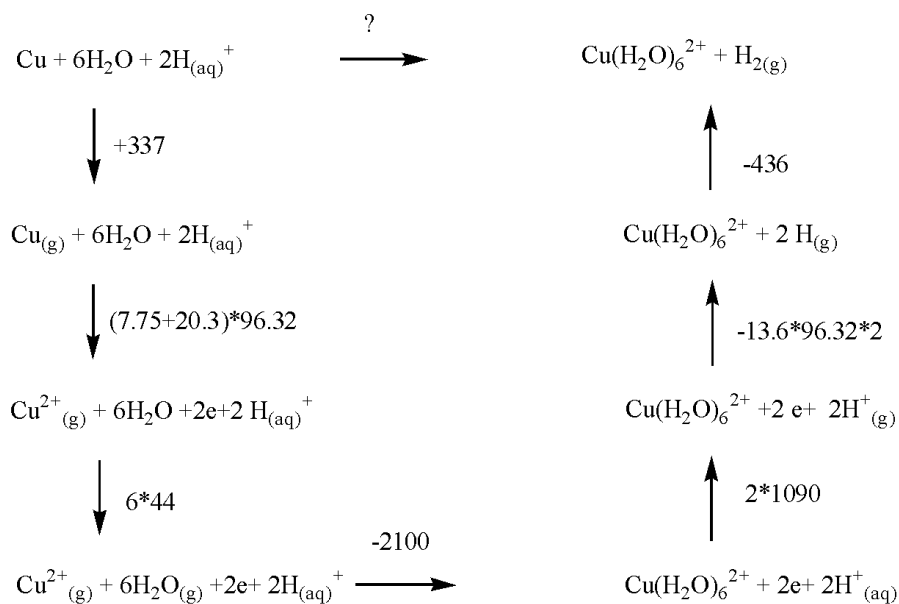
B1)

L'hydratation la plus forte est obtenue comme prévu pour l'ion le plus petit et le plus chargé.

B2)



$$\mathbf{\Delta_R H^\circ = +329.5 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$



$$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ} = 326.87 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

B3)

La réaction est gouvernée par l'enthalpie de réaction.

$$\Delta_{\text{R}}\text{G}^{\circ} \approx \Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ} = -n\text{FE}^{\circ}$$

B4)

E° est la ddp entre le cuivre et l'ESH, la réaction est écrite dans ce sens.

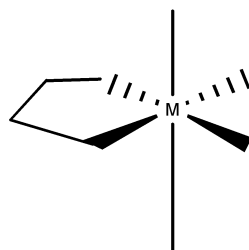
$$\Delta_{\text{R}}\text{G}^{\circ} \approx \Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ} = -n\text{FE}^{\circ}$$

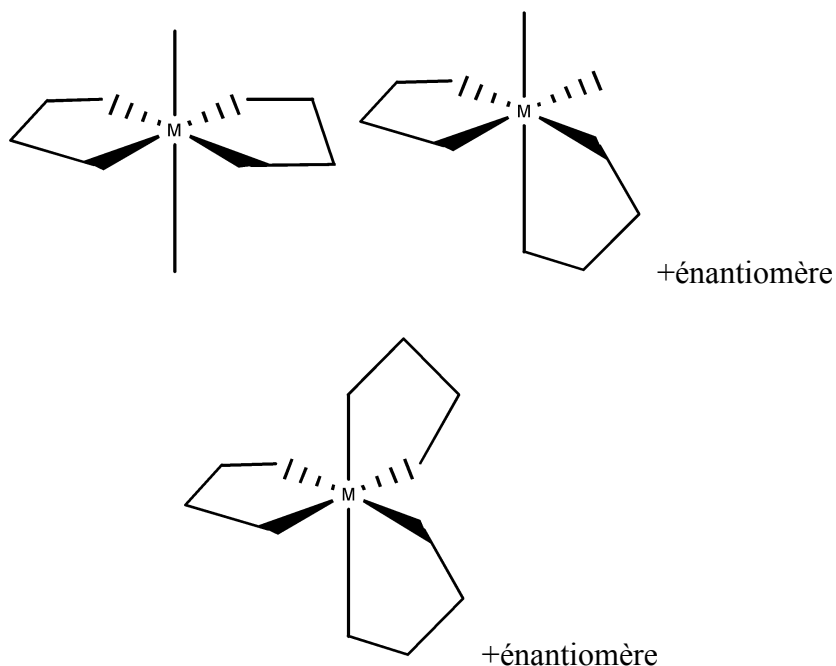
Le résultat numérique étonne : 3.4V pour le potentiel standard du couple Cu^+/Cu . La cause de cette anomalie n'a pas été identifiée.

B5)

On peut avoir de façon transitoire un précipité d'hydroxyde bleu ciel. La solution prend ensuite une coloration bleue foncée, presque violette (anciennement appelée eau céleste).

B6)





B7)

Les complexes avec l'en sont plus favorables, à la fois du point de vue de l'enthalpie et de l'entropie (formation d'un cycle peu tendu).

	équation	$\Delta_R G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	K°	$\text{p}K^\circ$ tabulé
2	$-46 + 4 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$	-44.8	$7 \cdot 10^7$	7.3
3	$-92 + 58 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$	-74.7	$1.25 \cdot 10^{13}$	12
5	$-55 - 25 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$	-62.45	$8.84 \cdot 10^{10}$	10.5
6	$-107 - 29 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$	-115	$1.86 \cdot 10^{20}$	19.8

B8)

- $x = 1$
- $x = 2$

$$K^\circ = 1.26 \cdot 10^3$$

$$K^\circ = 1.48 \cdot 10^7$$

B9)

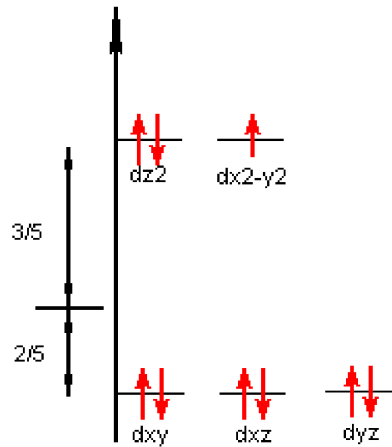
L'angle N-Cu-N vaut 90° , les autres 109.5° , soit une somme de 527° . Dans un pentagone plan la somme des angles vaut 540° . Il y a donc une distorsion.

PARTIE C : PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DE COMPLEXES

C1)

Il y a deux effets :

- Une interaction de type acide-base de Lewis entre les doublets libres et les OA s et p vides du métal. Cette interaction est stabilisante.
- Une interaction électrostatique avec les OA d partiellement remplies. On divise cette interaction entre un effet à symétrie sphérique toujours déstabilisant et un abaissement de symétrie en général stabilisant.



C2)

Il est à nombre impair d'électrons, donc paramagnétique.

C3)

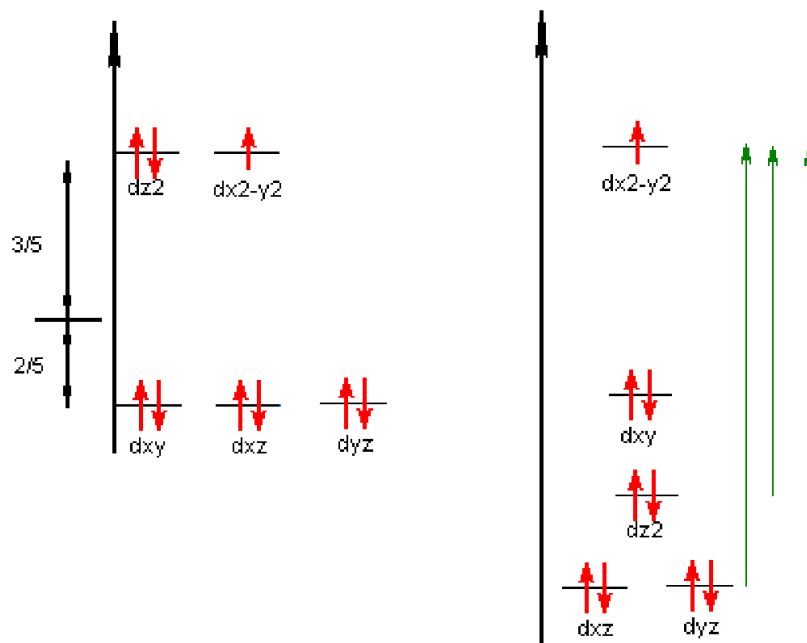
On a une configuration d^9 , donc une stabilisation de $3/5\Delta_0$ par rapport à l'effet de champ de symétrie sphérique.

C4)

ligand	Δ_0/cm^{-1}	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	couleur
H_2O	$13 \cdot 10^3$	769	bleu
NH_3	$15 \cdot 10^3$	666	violet
en	$16 \cdot 10^3$	625	violet

C5)

L'éloignement des ligands sur l'axe z fait plonger les OA qui se dirigent dans cette direction, plus particulièrement la d_{z^2} . Les d_{xz} et d_{yz} restent dégénérées. Les $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} ne bougent pas (par rapport à un niveau encore plus conventionnel).



C6)

Comme indiqué en C5, on observe les transitions :

$$d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2} \quad 12.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2} \quad 14.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$d_{xz} \text{ et } d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2} \quad 16.9 \text{ cm}^{-1}$$

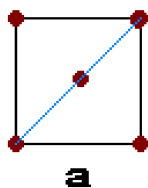
C7)

En dessous de 45°C, on coupe ce qui est au dessus de 590 nm. Il reste le jaune et le bleu, d'où la couleur verte. Au dessus de 45°C, les trois bandes passent dans l'IR (1666 nm ; 1149 nm ; 909 nm). Il n'y a plus de transition d-d visible. La couleur résulte probablement d'une queue de bande de transfert de charge principalement située dans l'uv.

C8)

La transition vert → jaune est favorisée par une élévation de température ; elle est donc endothermique.

C9)



$$n = 8/8 + 6/2$$

$$n = 4$$

C10)

Cette question pose problème. Si on remplit tous les segments Cu-Cu, la stoechiométrie n'est pas vérifiée. Chaque Cu est entouré de 6 ions organiques, soit trois fois trop.

C11)

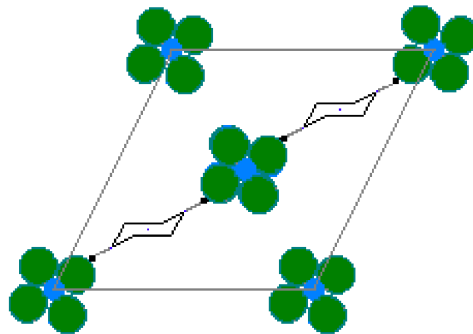
C'est une liaison hydrogène, donc avec le chlore.

C12)

$$n = 8/8 + 2/2$$

$$n = 2$$

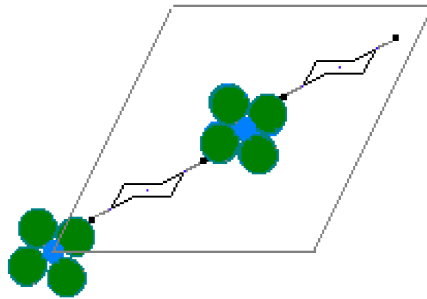
Pour respecter la stoechiométrie, il faut considérer qu'il n'y a d'ion organique que sur l'axe de vecteur $b + c$. Il y a alors deux ions organiques par maille.



remarque : Le « cube » a alors trois distances différentes et un angle de 68° . Il est en effet « légèrement » déformé ! On retrouve toutefois avec joie un grand axe de longueur acceptable (1.9 nm au lieu de 1.4 nm bien faibles pour faire rentrer les 1.98 nm à y placer).

C13)

Le motif est :



C14)

Pour 1 cube

$$v = 1.022 \text{ nm}^3$$

$$m = 1.68 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

$$\rho = 1.64 \text{ g.cm}^{-3}$$