

PREMIER PROBLEME:

Propriétés du cuivre et de ses oxydes -

Dosage d'un laiton simple (d'après banque PT 2017)

A) Propriétés atomiques:A-1) L'élément cuivre:

a) cf document 2: numéro atomique du cuivre:

$$Z = 29$$

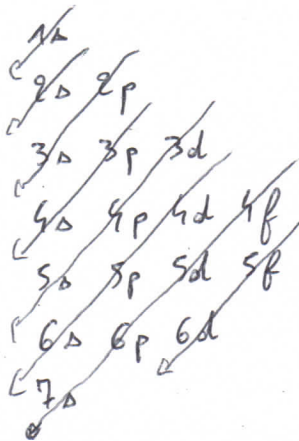
* cf document 2: l'isotope majoritairement présent dans le cuivre naturel est ^{63}Cu .

$$Z = 29 \Rightarrow 29 \text{ protons}$$

$$\begin{aligned} \text{nb. de neutrons} &= \text{nb. de masse} - \text{nb. de charge} \\ &= 63 - 29 = 34 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 34 \text{ neutrons}$$

b) * régle de Klechkowski: Dans l'état fondamental de l'atome, l'ordre de remplissage des sous-couches est celui pour lequel la somme $(n+l)$ croît. Quand 2 sous-couches ont la même valeur de $(n+l)$, la sous-couche qui est occupée la 1^{ère} est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.



* principe d'exclusion de Pauli: deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir les 4 nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) identiques.

$$* \text{Cu: } Z = 29$$

ou Zn est à droite du cuivre dans la même période
 \Rightarrow 1 proton supplémentaire \Rightarrow 1 e⁻ supplémentaire
 $(\Rightarrow Z = 30)$

$$\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$$

$$\Rightarrow \text{Zn: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$$

c) * 1 atome de ^{12}C a une masse de 12 u

* 1 mol de ^{12}C a une masse de 12 g
 N_A atomes de ^{12}C ont une masse de 12 g

$$\Rightarrow N_A = \frac{12 \text{ g}}{12 \text{ u}} = \frac{12 \text{ g}}{12 \times 1,660538921 \cdot 10^{-24} \text{ g}}$$

$$\Rightarrow N_A = \frac{1}{1,660538921 \cdot 10^{-24}}$$

$$\Rightarrow N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

A-2) Isotopes naturels:

a) cf document 2: les isotopes naturels du cuivre

sont: ^{63}Cu et ^{65}Cu b) * $^{63}\text{Cu} \Rightarrow 63$ nucléons

$$\Rightarrow \text{masse atomique} \approx 63 \text{ u}$$

* $^{65}\text{Cu} \Rightarrow 65$ nucléons

$$\Rightarrow \text{masse atomique} \approx 65 \text{ u}$$

$$c) M(^{63}\text{Cu}) = 63 \text{ u} \times N_A = 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

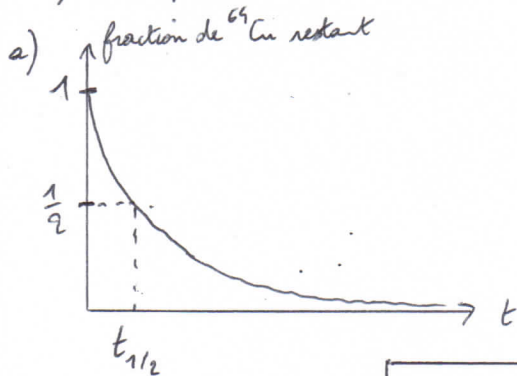
$$M(^{65}\text{Cu}) = 65 \text{ u} \times N_A = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

or il y a environ 70% de ^{63}Cu et 30% de ^{65}Cu $\Rightarrow \Pi_{\text{Cu}} \approx 70\% \times 63 + 30\% \times 65$

$$\Pi_{\text{Cu}} \approx 0,7 \times 63 + 0,3 \times 65$$

$$\Pi_{\text{Cu}} \approx 63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A-3) Isotopes radioactifs :



Par lecture graphique :

$$t_{1/2} = 13 \text{ heures}$$

b) Pour $t_1 = 2t_{1/2} = 26 \text{ h}$, on lit graphiquement que la fraction de ^{64}Cu est $0,25$

Pour $t_2 = 3t_{1/2} = 39 \text{ h}$, on trouve $\approx 0,12$

c) Pour une cinétique d'ordre 1, et en utilisant la définition de la vitesse de la réaction, on peut écrire :

$$-\frac{dx(^{64}\text{Cu})}{dt} = k \left(x(^{64}\text{Cu}) \right)^1$$

$$\Rightarrow \frac{d x(^{64}\text{Cu})}{x(^{64}\text{Cu})} = -k dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{x(^{64}\text{Cu})}{1} = -kt$$

$$\Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln \left(x(^{64}\text{Cu}) \right)$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln \frac{1}{2} = \frac{\ln 2}{k}$$

* Pour $t_1 = 2t_{1/2}$: $2t_{1/2} = 2 \frac{\ln 2}{k} = -\frac{1}{k} \ln \left(x(^{64}\text{Cu}) \right)$

$$\Rightarrow 2 \ln 2 = \ln 4 = \ln \frac{1}{x(^{64}\text{Cu})}$$

$$\Rightarrow x(^{64}\text{Cu}) = \frac{1}{4} = 0,25 \text{ ce qui correspond}$$

à la valeur relevée pour $t_1 = 2t_{1/2} = 26 \text{ h}$.

\Rightarrow Sa valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1

* Pour $t_2 = 3t_{1/2}$: $3t_{1/2} = 3 \frac{\ln 2}{k} = -\frac{1}{k} \ln \left(x(^{64}\text{Cu}) \right)$

$$\Rightarrow 3 \ln 2 = \ln 8 = \ln \frac{1}{x(^{64}\text{Cu})}$$

$$\Rightarrow x(^{64}\text{Cu}) = \frac{1}{8} = 0,125 \text{ ce qui correspond grossièrement à la valeur relevée pour } t_2 = 3t_{1/2} = 39 \text{ h}$$

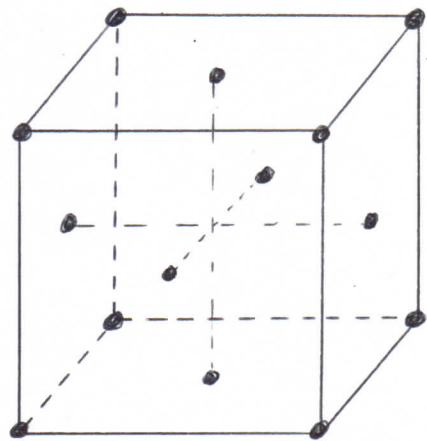
\Rightarrow Sa valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1.

d) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \approx \frac{0,69}{13 \text{ h}}$

$$k \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

A-4) Structure cristalline :

a)



\Rightarrow 1 atome à chaque sommet et 1 atome au centre de chaque face.

b) On a contact entre les atomes de cuivre sur la diagonale d'une face.

$$\Rightarrow a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

c) * Les 8 atomes aux sommets du cube appartiennent chacun à 8 mailles $\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1$

* Les 6 atomes au centre de chaque face appartiennent chacun à 2 mailles $\Rightarrow 6 \times \frac{1}{2} = 3$

$$\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \Rightarrow \boxed{4 \text{ atomes par maille}}$$

d) La compacité correspond à un taux d'occupation : c'est le rapport entre le volume occupé par les atomes dans une maille et le volume de la maille.

$$C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \overset{4 \text{ atomes par maille}}{V_{\text{atome}}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \frac{a^3}{(2\sqrt{2})^3}}{a^3} = 4 \times \frac{4}{3} \frac{\pi}{16\sqrt{2}}$$

$$\boxed{C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}}$$

4 atomes par maille
↓

$$4 \times \text{masse d'1 atome}$$

$$e) \mu = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{4 \times \text{masse d'1 atome}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{4 \times \frac{\text{masse d'une mole}}{\text{nb d'atomes par mole}}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{M_{\text{Cu}}}{N_A}}{a^3}$$

$$\boxed{\mu = \frac{4 M_{\text{Cu}}}{N_A a^3}}$$

Propriétés du cuivre et de ses oxydes -
 Dessin d'un laiton simple

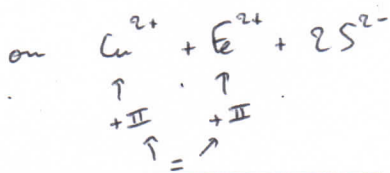
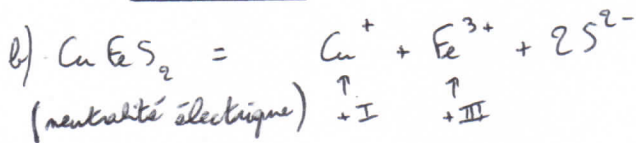
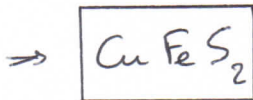
B) Passage du minerai au métal :

B-1) Etude d'un minerai de cuivre : la chalcopysite :

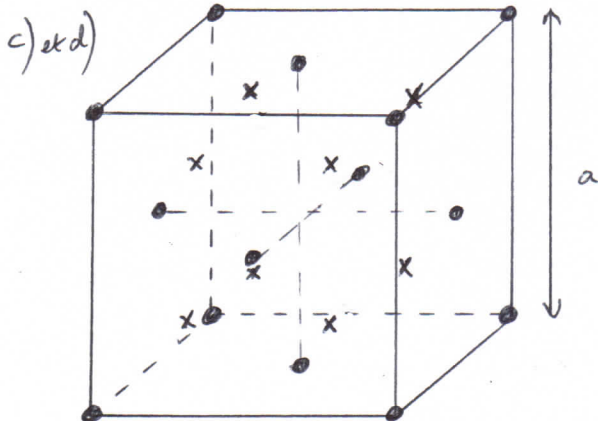
a) $M_{Cu} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ / $\approx \frac{1}{3}$ de Cu en masse
 $M_S = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ / un peu + d' $\frac{1}{3}$ de S en masse

\Rightarrow $y = 2$ ($2 \times 32,06 = 64,12$
 un peu + grand que 63,55)

$M_{Fe} = 55,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ / un peu moins d' $\frac{1}{3}$ de Fe en masse
 \Rightarrow $x = 1$ (55,84 un peu + petit que 63,55)



\Rightarrow no (Cu dans $CuFeS_2$) = +I
 no (Fe dans $CuFeS_2$) = +III



• ions S^{2-} \rightarrow à chaque sommet
 \rightarrow au centre de chaque face.

x sites tétraédriques \rightarrow au centre de chaque petit cube d'arête $\frac{a}{2}$

\Rightarrow 8 sites tétraédriques par maille

e) Si la structure formée par les anions est compacte, on a contact anion-anion sur la diagonale d'une face $\Rightarrow a\sqrt{2} = 4r_{S^{2-}}$

ici $a\sqrt{2} \approx 530\sqrt{2} \approx 750 \text{ pm}$

$4r_{S^{2-}} = 4 \times 180 = 720 \text{ pm} < 750 \text{ pm}$

\Rightarrow la structure formée par les anions n'est pas compacte.

f) Sur la grande diagonale du cube (ou plutôt sur $\frac{1}{4}$ de cette grande diagonale) :

$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{S^{2-}} + r_{man}$

\Rightarrow $r_{man} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{S^{2-}}$

$r_{man} \approx \frac{530\sqrt{3}}{4} - 180 = \frac{920}{4} - 180$

$r_{man} \approx 50 \text{ pm}$

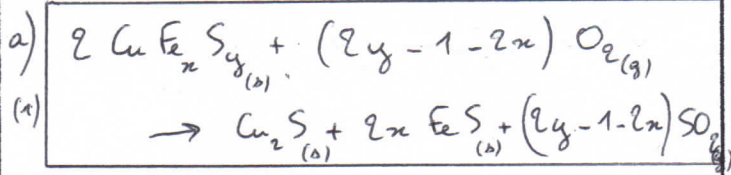
g) $r_{Cu^{+}} = 96 \text{ pm} > r_{man}$

$r_{Fe^{3+}} = 64 \text{ pm} > r_{man}$

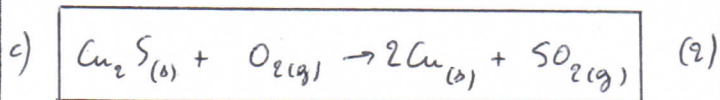
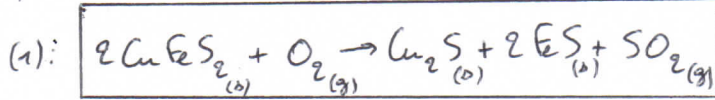
\Rightarrow les cations ne peuvent pas se loger dans les sites tétraédriques, il n'y a pas la place.

\Rightarrow ils occupent les sites octaédriques.

B-2) Obtention du cuivre métallique :



b) avec $x=1$ et $y=2$:



d) $Q_n = \frac{a_{\text{SO}_2(g)} \cdot a_{\text{Cu}_{(s)}}^2}{a_{\text{O}_2(g)} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}}}$ (solide seul dans sa phase)
 $Q_n = \frac{P_{\text{SO}_2}/P^\circ}{P_{\text{O}_2}/P^\circ} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}} = Q_n$

e) $\text{Cu}_{(s)}$ est l'état standard de référence de l'élément
 $\text{O}_{2(g)}$

cuivre à 298K
 oxygène $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(s)}, 298\text{K}) = 0$
 $\Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}, 298\text{K}) = 0$

f) loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$

$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$

$\Delta_r H^\circ = -297 + 80 = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r H^\circ$

$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ la réaction est exothermique dans le sens direct.

g) $\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{Cu}_{(s)}) + S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)})$
 $= 2 \times 33 + 248 - 121 - 205 = -12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = -12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

h) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

i) loi d'action des masses : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_2$

$\Rightarrow K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$

j) air : $\approx 21\%$ de O_2 , 79% de N_2

$P_{\text{air}} = 1 \text{ bar} (= 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar})$

$\Rightarrow P_{\text{O}_2 \text{ init}} = 0,21 \text{ bar}$

équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

$\Rightarrow n_1 = \frac{P_{\text{O}_2 \text{ init}} V}{RT}$



EI	encs	n_1	0	0
EF	F	$n_1 - n_2$	$2n_2$	n_2

A l'équilibre : $Q_n = K_2$

$\Rightarrow \frac{P_{\text{SO}_2 \text{ éq}}}{P_{\text{O}_2 \text{ éq}}} = \frac{n_2 RT}{(n_1 - n_2) RT} = \frac{n_2}{n_1 - n_2} = K_2$

$\Rightarrow n_2 = K_2 n_1 - K_2 n_2 \Rightarrow n_2 = \frac{K_2}{1 + K_2} n_1$

k) loi de Van't Hoff : une augmentation de T à P et composition constantes d'un système à l'équilibre entraîne une évolution dans le sens endothermique, ici le sens indirect car $\Delta_r H^\circ < 0$

OK car $K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \searrow$

si $T \nearrow$ ($\Delta_r H^\circ < 0$)

• l'activité de Cu_2S est inchangée, reste égale à 1 (solide) \Rightarrow aucune influence sur Q_n
 \Rightarrow pas d'évolution

• loi de Le Chatelier: une augmentation de pression à T et compositions constantes d'un système à l'équilibre entraîne une évolution dans le sens qui s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz.

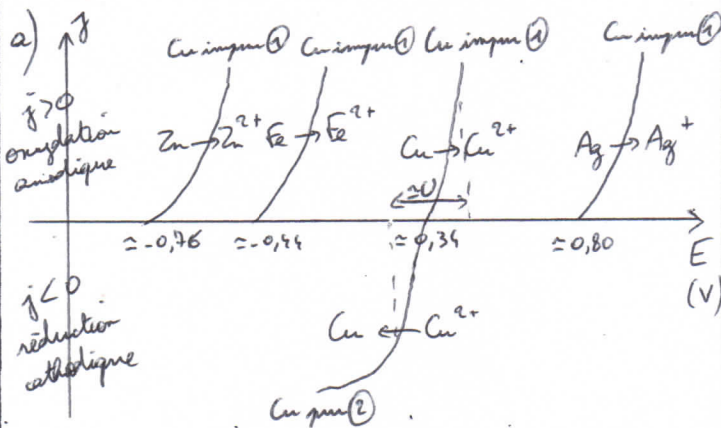
ici $\sum_i \nu_i V_i(g) = 1 - 1 = 0 \Rightarrow$ la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

\Rightarrow pas d'évolution

$$\text{OK car } Q_n = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{SO}_2} \frac{RT}{V}}{n_{\text{O}_2} \frac{RT}{V}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{O}_2}}$$

indépendant de P.

B-3) Raffinage du cuivre métallique:



Pour les potentiels à courant nul, il faudrait tenir compte des concentrations des cations (relation de Nernst) et des surtensions cinétiques. Sans ces données, on considère simplement qu'ils sont voisins de E° .

b) * Sur l'électrode ①, des métaux sont oxydés

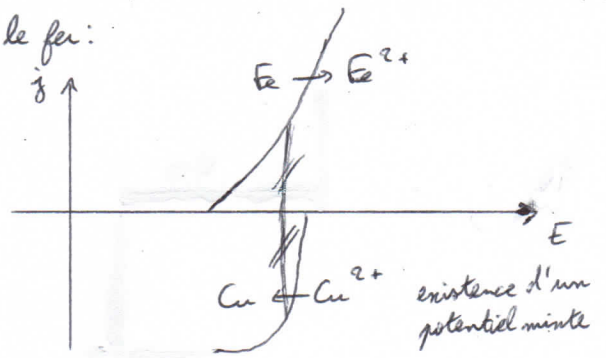
\Rightarrow électrode ① = anode

* On effectue une électrolyse en appliquant la tension U \Rightarrow l'anode est la borne ①

$$\Rightarrow E_1 = E^{\oplus} \text{ et } E_2 = E^{\ominus}$$

$$\Rightarrow U = E_1 - E_2 = E^{\oplus} - E^{\ominus} > 0 \Rightarrow \boxed{U > 0}$$

c) * Pour le fer:

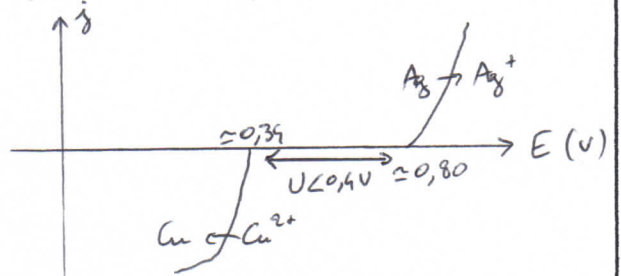


\Rightarrow le fer est oxydé sous forme de Fe^{2+} , on le récupère dans la solution électrolytique (réaction spontanée entre $\text{Fe}_{(s)}$ et Cu^{2+})

* Pour le zinc: idem (réaction spontanée entre $\text{Zn}_{(s)}$ et Cu^{2+})

\Rightarrow le zinc est oxydé sous forme de Zn^{2+} , on le récupère dans la solution électrolytique

* Pour l'argent:



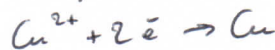
On ne peut pas effectuer cette électrolyse avec une tension $U < 0,80 - 0,34 = 0,46\text{V}$ ou $U < 0,4\text{V} \Rightarrow$ Ag n'est pas oxydé

\Rightarrow on récupère l'argent sous forme métallique dans les boîtes solides de fond de cuve.

d) * cathode: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{(2)}$

anode: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}^{(1)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^- \\ \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^- \\ \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^- \end{array} \right.$

On récupère du cuivre sur l'électrode ②:



* charge transmise pendant Δt par m^2 :

$$Q = |j| \Delta t$$

$$\text{nb de mol d'e}^- \text{ échangées} = \frac{Q}{|\text{charge d'une mol d'e}^-| \mathcal{F}} = \frac{Q}{2\mathcal{F}}$$

or si le rendement vaut 1, $m_{\text{Cu formé}} = \frac{1}{2} m_{\text{e}^- \text{ échangées}}$

$$= \frac{|i| \Delta t}{2\mathcal{F}}$$

$$m_{\text{Cu man}} = m_{\text{Cu man}} \mathcal{M}_{\text{Cu}}$$

$$m_{\text{Cu man}} = \frac{|i| \Delta t \mathcal{M}_{\text{Cu}}}{2\mathcal{F}} \quad \text{avec } \mathcal{F} = N_A e$$

$$\left(m_{\text{Cu man}} = \frac{300 \times 3600 \times 63,6 \cdot 10^{-3}}{2 \times 96500} = 0,36 \text{ kg} \right)$$

Propriétés du cuivre et de ses oxydes -
Dosage d'un laiton simple

c) Dosage du cuivre dans un laiton simple:

c-1) Dissolution d'un échantillon de laiton:

a) $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0\text{V} < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34\text{V}$
 et $< E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})) = 0,52\text{V}$

$\Rightarrow \text{H}^+$ ne peut pas oxyder $\text{Cu}(\text{s})$

\Rightarrow on utilise un acide à anion oxydant (NO_3^-)

avec $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0,96\text{V}$

$> E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34\text{V}$

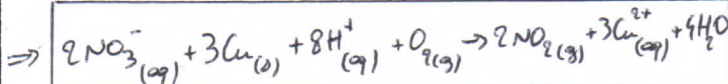
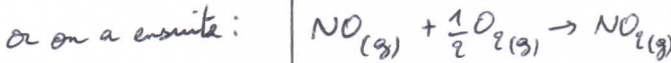
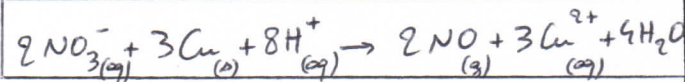
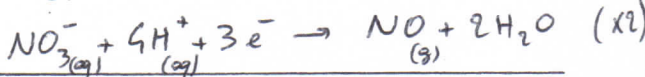
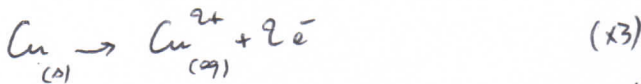
et $> E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})) = 0,52\text{V}$

$\Rightarrow \text{NO}_3^-$ va oxyder $\text{Cu}(\text{s})$.

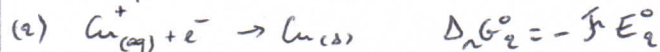
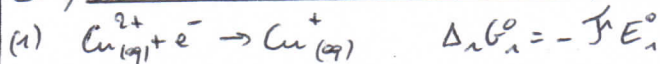
Rq: Pour $\text{Zn}(\text{s})$, ce dernier est aussi oxydé par

H^+ car $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76\text{V} < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0\text{V}$

b) la solution se colore en bleu \Rightarrow on forme Cu^{2+} et pas Cu^+ :



c-2) Stabilité du cuivre (I) en solution aqueuse:



1^{ère} méthode: (3) = (1) + (2)

$\Rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$

$\Rightarrow -2F E_3^\circ = -F E_1^\circ - F E_2^\circ$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = \frac{E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+(\text{aq})) + E^\circ(\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s}))}{2}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = \frac{0,16 + 0,52}{2} = 0,34\text{V} \quad \text{CQFV}$$

2^{ème} méthode:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^+]}{a_{\text{Cu}(\text{s})}} \quad 1(\text{solide})$$

$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{a_{\text{Cu}(\text{s})}} \quad 1(\text{solide})$$

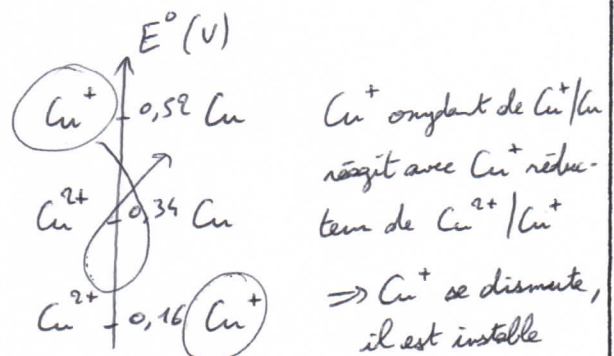
On a unicité du potentiel à l'équilibre

$\Rightarrow E_1 = E_2 = E_3 \Rightarrow E_3 = \frac{E_1 + E_2}{2}$

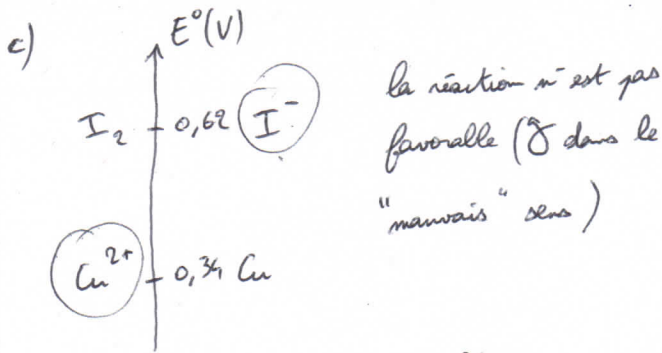
$$\Rightarrow E_3 = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^+]}$$

E_3° par identification

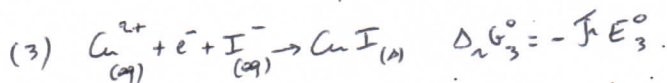
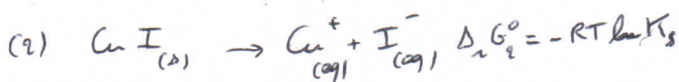
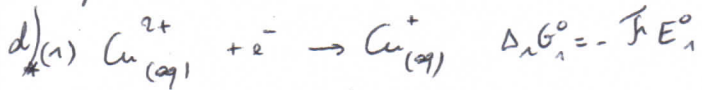
b)



\Rightarrow seul Cu^{2+} est stable à pH = 0.



⇒ l'oxydation de I^- par Cu^{2+} n'est pas a priori possible.



(3) = (1) - (2) ⇒ $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0$

⇒ $-F E_3^0 = -F E_1^0 + RT \ln K_s$

⇒ $E^0(Cu^{2+}_{(aq)} | CuI_{(s)}) = E^0(Cu^{2+}_{(aq)} | Cu^+_{(aq)}) + 0,06 pK_s(CuI)$

car $-\frac{RT}{F} \ln K_s = -0,06 \log K_s = 0,06 pK_s$

$E^0(Cu^{2+}_{(aq)} | CuI_{(s)}) = 0,16 + 0,06 \times 12 = 0,88 V$

$E^0(Cu^{2+}_{(aq)} | CuI_{(s)}) = 0,88 V$

Eq: autre méthode:

$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \times \frac{[I^-]}{[I^-]}$

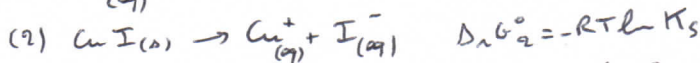
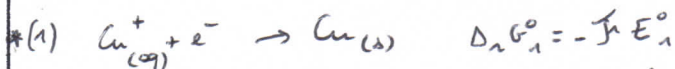
$= E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{K_s}$

$= E_1^0 + 0,06 pK_s + 0,06 \log [Cu^{2+}][I^-]$

$\Rightarrow E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{a_{CuI_{(s)}}}$

unicité du potentiel à l'équilibre

⇒ $E_3^0 = E_1^0 + 0,06 pK_s$ CQFD



(3) = (1) + (2) ⇒ $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$

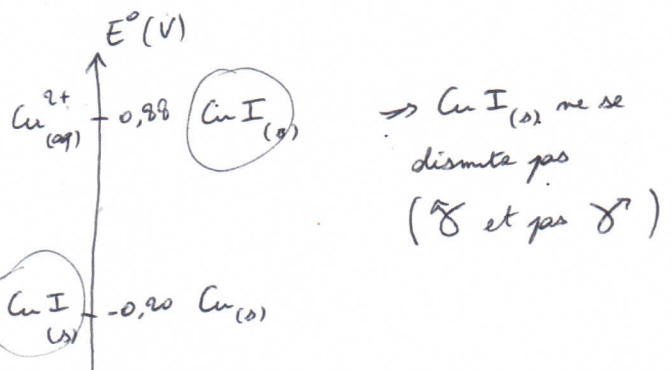
$-F E_3^0 = -F E_1^0 - RT \ln K_s$

⇒ $E_3^0 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s = E_1^0 + 0,06 \log K_s = E_1^0 - 0,06 pK_s$

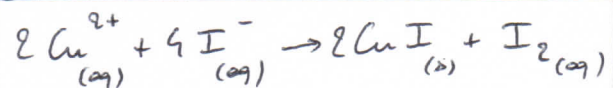
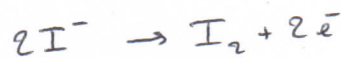
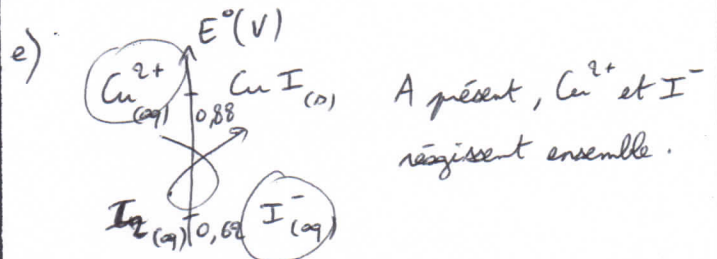
⇒ $E^0(CuI_{(s)} | Cu_{(s)}) = E^0(Cu^+_{(aq)} | Cu_{(s)}) - 0,06 pK_s(CuI)$

⇒ $E^0(CuI_{(s)} | Cu_{(s)}) = 0,52 - 0,06 \times 12 = -0,20 V$

⇒ $E^0(CuI_{(s)} | Cu_{(s)}) = -0,20 V$



⇒ le cuivre (I) est stable en présence d'ions I^- .



C-3) Dosage indirect des ions Cu^{2+} par iodométrie:

a) De quelle solution d'hyponitrite de sodium à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ parle-t-on ????

Dans le protocole, il y a bien de la soude, mais elle est à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$!!!

Bref, calculons le pH d'une solution de soude à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$:

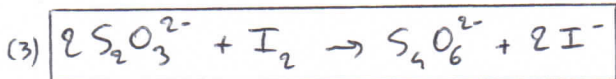
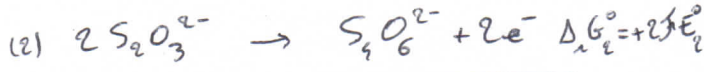
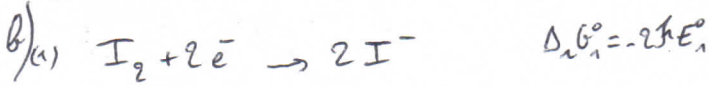
$$[HO^-] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$K_e = [HO^-][H_3O^+] = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 1,00 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 12,0$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 12,0}$$



$$\Delta_r G_3^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$$

c) (3) = (1) + (2) $\Rightarrow \Delta_r G_3^{\circ} = \Delta_r G_1^{\circ} + \Delta_r G_2^{\circ}$

$$\Rightarrow -RT \ln K^{\circ} = -2F E_1^{\circ} + 2F E_2^{\circ}$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{2F} \ln K^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$$

$$= \frac{0,06}{2} \log K^{\circ}$$

$$\Rightarrow \boxed{K^{\circ} = 10^{\frac{E^{\circ}(I_2/I^-) - E^{\circ}(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})}{0,03}}}$$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{0,62 - 0,09}{0,03}} = 10^{\frac{0,53}{0,03}} = 10^{\frac{53}{3}} \approx 10^{18}$$

$K^{\circ} \approx 10^{18} \gg 1 \Rightarrow$ peut servir de support à un dosage (réaction quantitative)

Autre méthode: unité du potentiel à l'équilibre: $E_1 = E_2$

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

$$\Rightarrow E_2 - E_1 = 0 = E_2^{\circ} - E_1^{\circ} + 0,03 \log \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2 [I_2]}$$

$$\Rightarrow K^{\circ} = 10^{\frac{E_1^{\circ} - E_2^{\circ}}{0,03}} \quad \text{CQFD}$$

d) $n_{S_2O_3^{2-}} = n_{I_2 \text{ dosé}} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}} \text{ à l'équivalence}$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

$$\Rightarrow \boxed{n_{I_2 \text{ formé}} = \frac{1}{2} C_3 V_3}$$

e) $n_{I^- \text{ introduit}} = C_2 V_2$

On suppose que I^- est introduit en excès (on peut le vérifier a posteriori):

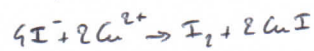
$$n_{I_2 \text{ formé}} = \frac{1}{2} C_3 V_3 = \frac{2,50 \cdot 10^{-2} \times 11,1 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$< \frac{1}{4} n_{I^- \text{ introduit}} = \frac{1}{4} C_2 V_2$$

$$= \frac{1}{4} 0,50 \times 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

donc Cu^{2+} est en défaut

$$\Rightarrow n_{Cu^{2+} \text{ dans } V_1} = 2 n_{I_2 \text{ formé}} = 2 \times \frac{1}{2} C_3 V_3$$



$$\Rightarrow n_{Cu^{2+} \text{ dans } V_1} = C_3 V_3$$

$$\Rightarrow n_{Cu^{2+} \text{ dans } V_f} = n_{Cu^{2+} \text{ dans } V_1} \times \frac{V_f}{V_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{Cu} = \frac{C_3 V_3 V_f}{V_1}}$$

f) masse de Cu^{2+} dans V_f : $m_{Cu} = n_{Cu} \Pi_{Cu}$

pourcentage massique de cuivre dans l'échantillon

de laiton: $x_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{\text{laiton}}} = \frac{m_{Cu}}{m}$

$$\Rightarrow \boxed{x_{Cu} = \frac{C_3 V_3 V_f \Pi_{Cu}}{V_1 m} \approx 71\%}$$

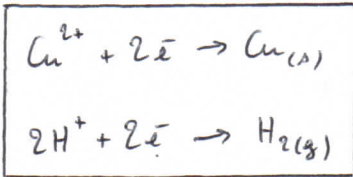
DEUXIEME PROBLEME : Electro - affinage
du cuivre

1) espèces présentes dans la solution : H^+ , H_2O , Cu^2+ , SO_4^{2-}

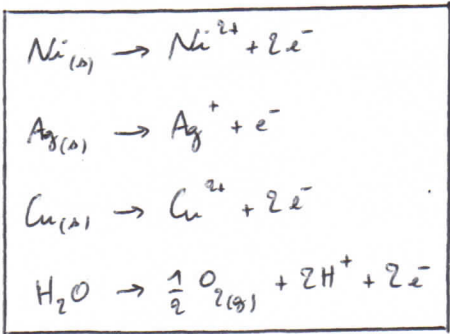
anode : en cuivre Cu, avec Ni et Ag (impuretés)

cathode : Cu pur

* à la cathode, les réductions possibles sont :



* à l'anode, les oxydations possibles sont :



$$2) E_{eq}(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = E^0(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{a_{Cu_{(s)}}}$$

$$= 0,34 + 0,03 \log 0,50$$

$$E_{eq}(Cu^{2+}/Cu) = 0,33V$$

$$* E_{eq}(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$= 0,00 + 0,06 \log [H^+] = -0,06 pH$$

PH = 3,0

$$E_{eq}(H^+/H_2) = -0,18V$$

$$\eta_{00}(H^+/H_2 \text{ sur Cu}) = -0,50V \Rightarrow E' = -0,68V$$

$$* E_{eq}(O_2/H_2O) = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 P_{O_2}}{a_{H_2O}}$$

$$= 1,23 - 0,06 pH$$

$$E_{eq}(O_2/H_2O) = 1,05V$$

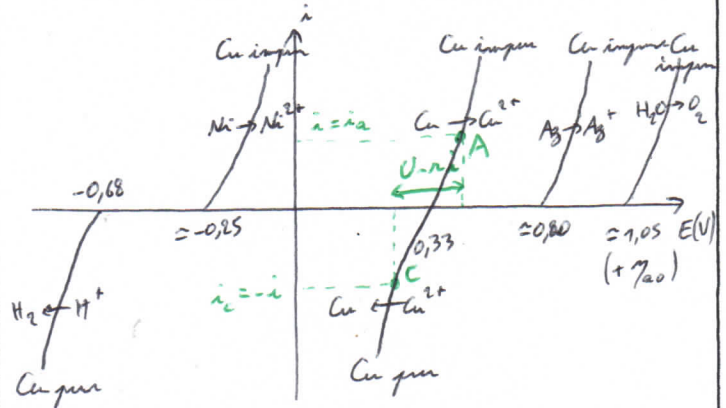
$\eta_{20}(O_2/H_2O \text{ sur Cu})$
inconnue

$$* E_{eq}(Ni^{2+}/Ni_{(s)}) = E^0(Ni^{2+}/Ni_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Ni^{2+}]}{a_{Ni_{(s)}}}$$

ou $[Ni^{2+}]$ inconnu $\Rightarrow E_{eq} = E^0$

$$E_{eq}(Ni^{2+}/Ni_{(s)}) \approx -0,25V$$

$$* \text{De même, } E_{eq}(Ag^+/Ag_{(s)}) \approx 0,80V$$

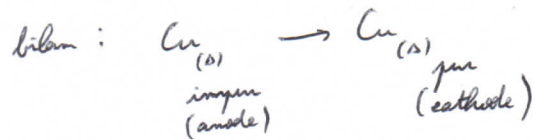
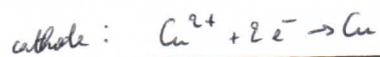
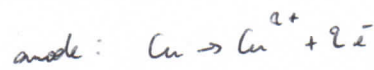


3) Quand U croît à partir de 0V, les deux demi-réactions d'oxydation de $Cu_{(s)}$ (à l'anode) et de réduction de Cu^{2+} (à la cathode) commencent.

tension minimale à appliquer : 0V

$$[Cu^{2+}] = c \frac{t}{\tau}$$

car : $\tau = \eta_{20} \left(\frac{[Cu^{2+}]}{c_0} + \eta_{10} \left(\frac{c_0}{[Cu^{2+}]} \right) \right)$
rapide



4) $Ag_{(s)}$ et $Ni_{(s)}$ sont libérés de l'électrode.

$\rightarrow Ag_{(s)}$ tombe au fond de la cuve d'électrolyse
 \rightarrow il est récupéré

(il ne peut pas être oxydé)

$\rightarrow Ni_{(s)}$ réagit avec Cu^{2+} (réaction spontanée)



Le cuivre purifié est récupéré sur la cathode en cuivre pur.

5) * tension appliquée aux bornes de la cellule :

$$U_{AC} = (E_{eq_a}^{\oplus} - E_{eq_c}^{\ominus}) + \eta_a + |\eta_c| + r i$$

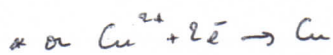
\uparrow \uparrow
 0,33V 0,33V

$$U_{AC} = 0 + 0,05 + 0,10 + 0,10$$

$$U_{AC} = 0,25V$$

* quantité de cuivre formé :

$$n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{1,0}{63,5 \cdot 10^{-3}} = 16 \text{ mol}$$



→ nb d'e ayant servi à effectuer la réaction :

$$n_{e^-} = 2 n_{Cu} = 31 \text{ mol}$$

$$* n_{e^- \text{ total transféré}} = \frac{n_{e^- \text{ réaction}}}{p} = \frac{31}{0,95} = 33 \text{ mol}$$

* charge transférée : $Q = n_{e^- \text{ transféré}} \times F$

\uparrow
 | charge d'une
 mol d'e |

$$Q = 33 \times 96500 = 3,2 \cdot 10^6 \text{ C}$$

* énergie électrique fournie :

$$W = U i \Delta t = U_{AC} Q = 0,25 \times 3,2 \cdot 10^6$$

$$= 8,0 \cdot 10^5 \text{ J}$$

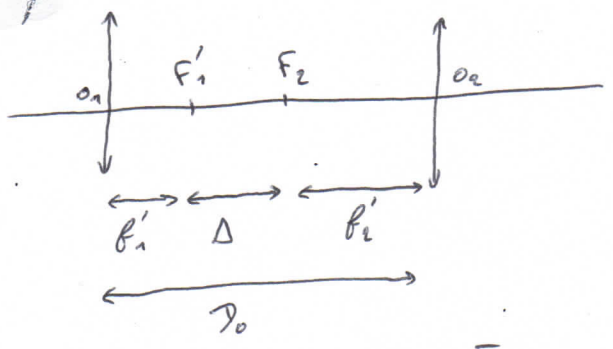
$$W = \frac{U_{AC} 2 m_{Cu} F}{p M_{Cu}} = 8,0 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

pour raffiner 1,0 kg de cuivre.

TROISIEME PROBLEME : Le microscope
optique classique (d'après Banque PT 2017)

1.) * les rayons lumineux doivent être peu inclinés par rapport à l'axe optique des lentilles.
* les rayons lumineux doivent arriver sur les lentilles au voisinage du centre optique (à une distance focale devant le rayon de la lentille).

2)



$$\Delta = \overline{F_1'F_2} = \overline{F_1'O_1} + \overline{O_1O_2} + \overline{O_2F_2}$$

$$= -f_1' + D_0 - f_2'$$

$$\Delta = D_0 - f_1' - f_2'$$

$$\Delta = 120 - 5 - 15 = 100 \text{ mm} \quad \Delta = 100 \text{ mm}$$

3-1) $\frac{1}{\overline{O_1A'}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{f_1'}$ avec $\overline{O_1A'} = \overline{O_1F_1'} + \overline{F_1'A}$
 $= f_1' + \Delta$

$$\frac{1}{f_1' + \Delta} - \frac{1}{-d} = \frac{1}{f_1'} \Rightarrow \frac{1}{d} = \frac{1}{f_1'} - \frac{1}{f_1' + \Delta}$$

$$\frac{1}{d} = \frac{\Delta}{f_1'(f_1' + \Delta)} \Rightarrow d = f_1' \left(1 + \frac{f_1'}{\Delta}\right)$$

$$d = 5 \left(1 + \frac{5}{100}\right) = 5 \times 1,05 = 5,25 \text{ mm} = d$$

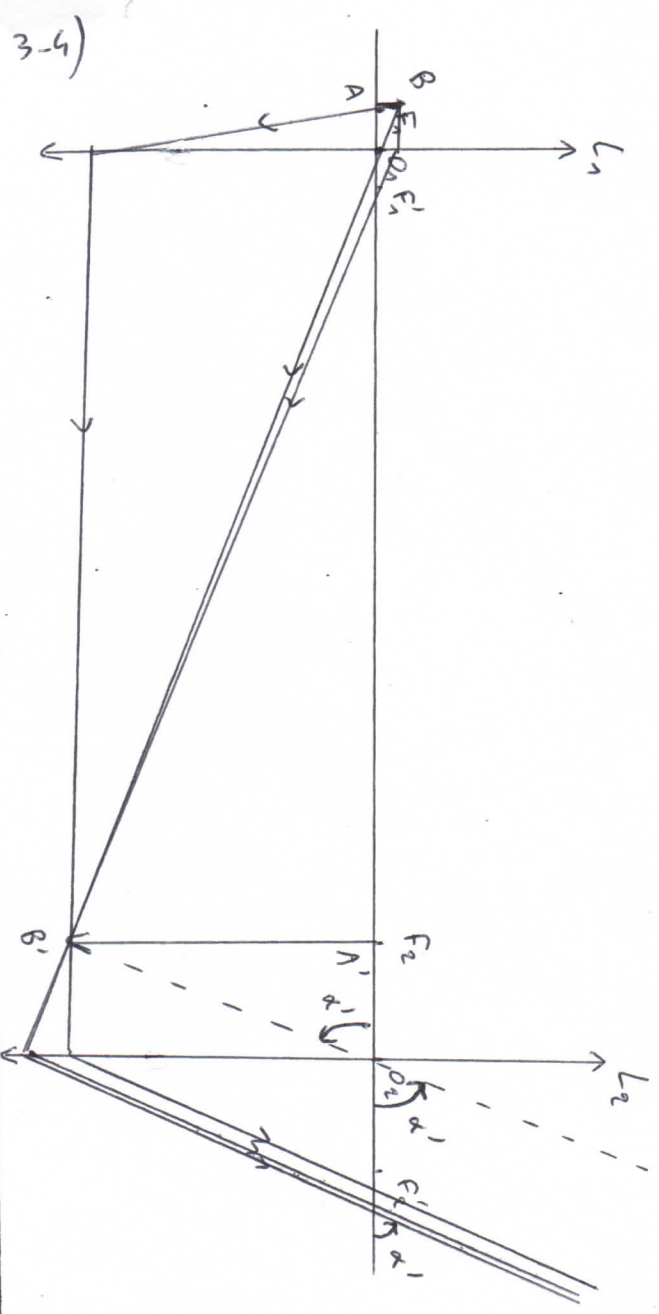
$$d = 5 \text{ mm} \quad (\Delta \text{ nb chiffres significatifs})$$

3-2) $\gamma_1 = \frac{\overline{O_1A'}}{\overline{O_1A}} = \frac{f_1' + \Delta}{-d}$

$$\gamma_1 = \frac{\Delta \left(1 + \frac{f_1'}{\Delta}\right)}{-f_1' \left(1 + \frac{f_1'}{\Delta}\right)} \Rightarrow \gamma_1 = -\frac{\Delta}{f_1'}$$

$$\gamma_1 = \frac{-100}{5} = -20 \quad \gamma_1 = -2 \cdot 10^1$$

3-3) L'image intermédiaire étant dans le plan focal objet de L2, l'image finale sera à l'infini. Ainsi, l'œil de l'observateur n'a pas à accommoder.

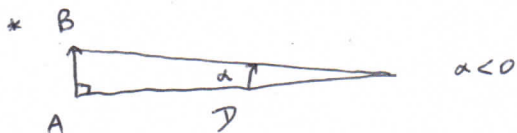


4) * Dans le triangle $O_2 F_2 B'$: $\tan \alpha' = \frac{A'B'}{F_2 O_2} = \frac{AB'}{f_2'}$

ou $\alpha' \ll 1 \Rightarrow \tan \alpha' \approx \alpha' \Rightarrow \alpha' = \frac{A'B'}{f_2'}$

ou $A'B' = |\gamma_1| \cdot AB \Rightarrow \alpha' = \frac{|\gamma_1| AB}{f_2'}$

$\Rightarrow \alpha' = \frac{\Delta}{f_1' f_2'} AB$



$\tan |\alpha| \approx |\alpha| \quad (|\alpha| \ll 1)$
 $= \frac{AB}{D} \Rightarrow AB = D |\alpha|$

* $\Rightarrow \alpha' = \frac{\Delta}{f_1' f_2'} D |\alpha|$

$\Rightarrow G = \left| \frac{\alpha'}{\alpha} \right| = \frac{\Delta D}{f_1' f_2'}$

$G = \frac{100 \times 250}{5 \times 15} \Rightarrow G = 3 \cdot 10^2$

5-1) * En position 1, la partie mobile est à la graduation 40.

* En position 2, la partie mobile est à la graduation 48 (= 0-2)

* \Rightarrow 42 graduations pour aller d'une position à une autre (ou déviée pour aller de 0 à 1)

* 1 graduation de la partie mobile correspond à un centième de mm (50 graduations pour un demi mm)

$\Rightarrow \epsilon = 42 \times \frac{1}{100} \text{ mm} \Rightarrow \epsilon = 0,42 \text{ mm}$

* incertitude de mesure:

Pour chaque mesure: $\Delta x = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}} = \frac{0,01 \text{ mm}}{\sqrt{12}}$

ou $\epsilon = x_2 - x_1 \Rightarrow \Delta \epsilon = \sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2}$

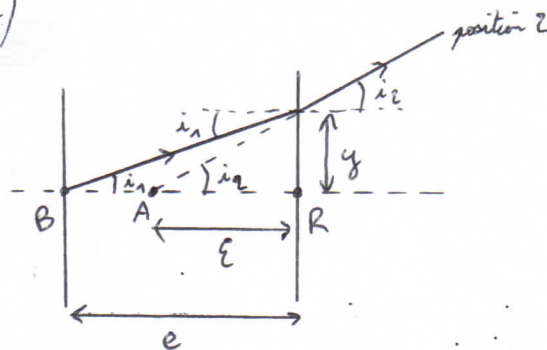
$\Rightarrow \Delta \epsilon = \sqrt{2} \Delta x = \frac{0,01 \text{ mm}}{\sqrt{6}}$

Pour avoir intervalle de confiance à 95%: $k=2$

$k \Delta \epsilon = 2 \Delta \epsilon = \frac{2}{\sqrt{6}} 0,01 \text{ mm} = \sqrt{\frac{2}{3}} \times 0,01 \text{ mm} \approx 0,01 \text{ mm}$

$\Rightarrow \epsilon = 0,42 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$

5-2)



Si la lame n'était pas en verre mais si c'était de l'air, alors la position de la pastille bleue serait en A (rayon non dévié).

Et alors $AR = \epsilon$

$y = AR \tan i_2 \approx \epsilon i_2 \quad (i_2 \ll 1)$

$= BR \tan i_1 \approx e i_1 \quad (i_1 \ll 1)$

ou loi de Descartes: $n \sin i_1 = \sin i_2$

$\Rightarrow n i_1 \approx i_2$

$\Rightarrow \epsilon i_2 = \epsilon n i_1 = e i_1$

$\Rightarrow e = n \epsilon$

$e = 1,5 \times 0,42 \Rightarrow e = 0,63 \text{ mm}$