

D.S. de chimie 1

Lundi 19 février 2024 - Durée 1h00

On donne la valeur de la constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.**Problème 1 : Le cuivre et ses minerais**

Le cuivre est un des rares métaux que l'on peut trouver dans la croûte terrestre à l'état natif. C'est pour cette raison qu'il fut, avec l'or, l'un des premiers utilisés par l'homme.

Les deux isotopes stables du cuivre sont ^{63}Cu et ^{65}Cu , avec des abondances naturelles respectives de 69,85% et 30,15%.

Propriétés atomiques

Un atome de cuivre isolé possède dans son état fondamental la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

1. Quel est le numéro atomique du cuivre ? Quels sont les nombres de neutrons et de protons du noyau de cuivre de l'isotope majoritairement présent dans le cuivre naturel ?
2. On rappelle que la masse molaire d'un isotope de nombre de masse A peut être estimée par : $M = A \text{ g.mol}^{-1}$, avec une incertitude-type de $u(M) = 0,10 \text{ g.mol}^{-1}$, pour les différents isotopes du cuivre.
En déduire la masse molaire $M(\text{Cu})$ du cuivre naturel, en estimant l'incertitude $u(M(\text{Cu}))$ de la valeur trouvée.
On trouve dans les tables : $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g.mol}^{-1}$. Votre valeur est-elle compatible avec cette donnée expérimentale, dont tous les chiffres sont garantis exacts ? Pour répondre à cette question, on pourra calculer un écart normalisé.
3. La configuration électronique donnée ci-dessus présente une anomalie par rapport à l'ordre de remplissage usuel des orbitales atomiques. Écrire la configuration électronique qu'on aurait pu attendre pour un atome de cuivre et en déduire la position de l'élément cuivre dans la classification périodique (numéro de ligne, numéro de colonne).
4. Trouver la configuration électronique et le numéro atomique de l'élément argent Ag , sachant qu'il est situé juste en-dessous du cuivre dans le tableau périodique. L'argent a la même anomalie de remplissage que le cuivre.

Structure cristalline

Le cuivre cristallise dans le système **cubique à faces centrées**, de paramètre $a = 361,49 \text{ pm}$.

5. Représenter la maille.
6. Calculer le rayon métallique du cuivre r_{Cu} .
7. Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?
8. Définir et calculer la compacité du cuivre. Commenter la valeur obtenue.
9. Calculer la masse volumique ρ du cuivre ainsi que son incertitude-type. On trouve dans les tables : $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$. Commenter.

Minerais de cuivre

Il existe de nombreux minerais de cuivre. On rencontre des composés simples oxydés et souvent sulfurés comme Cu_2S , CuS , Cu_2O , CuO . Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopryrite ou la malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent, est sous forme d'anion sulfure S^{2-} .

Éléments	S	Fe	Cu
$M \text{ en } \text{g.mol}^{-1}$	32,06	55,84	63,55

Ions	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}
Rayon ionique en pm	78	64	96	70

La chalcopryrite est un minéral mixte de cuivre et de fer de formule chimique : $CuFe_xS_y$ avec x et y des entiers. La chalcopryrite peut être décrite par un réseau **cubique à faces centrées** d'ions sulfure S^{2-} .

Une analyse a permis d'établir la composition **massique** de ce minéral : il contient 34,6% de cuivre, 34,9% de soufre et 30,4% de fer.

10. Déterminer la valeur des entiers x et y . Donner la formule chimique de la chalcopryrite.
11. Déterminer quels sont les ions fer et cuivre dans ce minéral parmi les ions du tableau ci-dessus, sachant que ces deux éléments n'ont pas la même charge.
12. Dessiner la maille cubique à faces centrées formée par les ions sulfure et représenter un site tétraédrique. Combien y a-t-il d'interstices de ce type par maille ?

On étudie ici une structure simplifiée de la chalcopryrite, où on considère que le réseau des anions est parfaitement cubique et que le paramètre de maille est environ égal à $b = 528 \text{ pm}$.

13. Sachant que les ions sulfure ont un rayon de $r_S = 180 \text{ pm}$, la structure formée par les anions est-elle compacte ?
14. Déterminer le rayon ionique maximal d'un cation pouvant s'insérer dans les interstices tétraédriques. Conclure.
15. Pourtant, les deux types d'ions de la chalcopryrite occupent bien des positions correspondant à des interstices tétraédriques entre les ions sulfure. Comment peut-on interpréter la mise en défaut du modèle ionique classique dans ce cristal ?