Banque PT, France

Session 2017, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : propriétés atomiques du cuivre
- B-1 : la chalcopyrite
- B-2 : obtention du cuivre métallique
- B-3 : raffinage du cuivre
- Partie C : dosage du cuivre dans un laiton simple

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2017/physique-b-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

On veillera au respect du nombre de chiffres significatifs.

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction, la clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans **l'appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

Tournez la page S.V.P.

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

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

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif (nombre d'oxydation zéro).

C'est pour cette raison qu'il fut avec l'or l'un des premiers utilisés par l'homme.

Ce sujet comporte trois parties indépendantes :

- A : Etude des propriétés atomiques du cuivre
- B : Etude du passage du minerai au métal
- C : Dosage du cuivre dans un alliage.

On donne quelques documents relatifs à l'élément cuivre :

Document n°1 : Unité de masse atomique unifiée

L'unité de masse atomique unifiée de symbole « u » est une unité de mesure standard, utilisée pour exprimer la masse des atomes et des molécules. Elle est définie comme un douzième de la masse d'un atome du nucléide ^{12}C (carbone), non lié, au repos et dans son état fondamental. Un atome de ^{12}C a une masse d'exactement 12 u.

Une mole d'atomes de ^{12}C (N_A atomes, où N_A désigne le nombre d'Avogadro) a une masse d'exactement 12 g. 1 u vaut approximativement $1{,}660538921 \times 10^{-27} kg$.

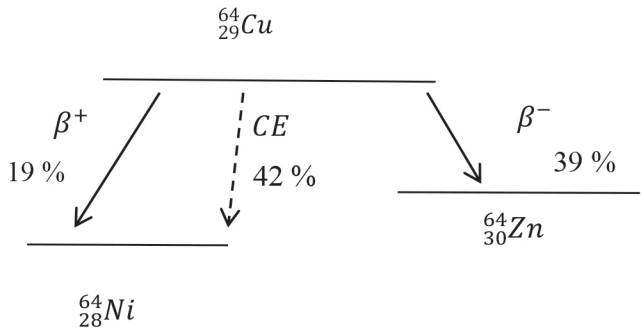
La masse moyenne d'un nucléon dépend du nombre total de nucléons dans le noyau atomique, en raison du défaut de masse. C'est pourquoi la masse d'un proton ou d'un neutron pris séparément est strictement supérieure à 1 u.

Document n°2 : Isotopes du cuivre

Le cuivre, de numéro atomique 29, possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 52 à 80. Parmi ces isotopes, deux sont stables, ^{63}Cu et ^{65}Cu. Ces deux isotopes constituent l'ensemble du cuivre naturel dans une proportion d'environ 70/30.

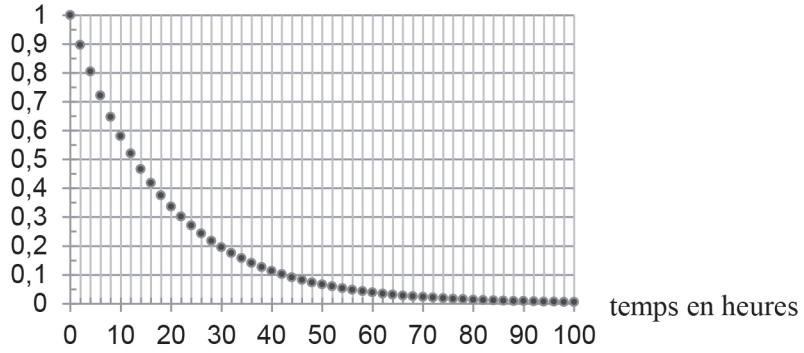
Les 27 autres isotopes sont radioactifs et ne sont produits qu'artificiellement. Parmi eux, le plus stable est ^{67}Cu avec une demi-vie de 61,83 heures. Le moins stable est ^{54}Cu avec une demi-vie d'environ 75 ns. La plupart des autres isotopes ont une demi-vie inférieure à une minute

Document n°3 : Schéma de désintégration du cuivre



CE = Capture Electronique

Document n°4 : Relevé expérimental de la fraction de cuivre 64 restant



A : Propriétés atomiques :

A-1 L'élément cuivre :

a) Quel est le numéro atomique du cuivre ? Quels sont les nombres de neutrons et protons du noyau de cuivre de l'isotope majoritairement présent dans le cuivre naturel ?

b) Donner la configuration électronique fondamentale du zinc, situé à droite du cuivre dans la même période. Expliciter les règles appliquées.

c) Estimer une valeur du nombre d'Avogadro à partir des données.

A-2 Isotopes naturels :

a) Quels sont les isotopes naturels du cuivre ?

b) Estimer leur masse atomique en fonction de l'unité de masse atomique.

c) Estimer la masse molaire du cuivre naturel.

Tournez la page S.V.P.

A-3 Isotopes radioactifs :

Donnée : ln(2)=0.69

On utilise en médecine des isotopes radioactifs du cuivre :

On propose d'étudier la désintégration du cuivre 64 à l'aide de la courbe de désintégration donnant la fraction de cuivre 64 restant par rapport à sa valeur initiale.

a. Quel est la valeur du temps de demi réaction ($t_{\frac{1}{2}}$) ?
b. Quelle est la fraction de cuivre 64 restant pour $t_1 = 2 \times t_{\frac{1}{2}}$ et $t_2 = 3 \times t_{\frac{1}{2}}$?
c. Montrer que la désintégration est d'ordre 1.
d. Déterminer la valeur (un chiffre significatif) de la constante de désintégration (ou constante radioactive).

A- 4 Structure cristalline :

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées de paramètre de maille.

a = 3,60 x 10^{-10} m.

On supposera que les atomes de cuivre les plus proches sont en contact.

a) Représenter la maille.

b) Exprimer le rayon atomique du cuivre en fonction de a.

c) Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?

d) Définir et exprimer la compacité du cuivre.

e) Etablir l'expression littérale de la masse volumique du cuivre en fonction de a, N_A et M_{cu} .

B : Passage du minerai au métal

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 chalcopyrite ou la malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent est sous forme d'anion sulfure S^{2-}.

Elément	S	Fe	Cu
M en 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

Les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.

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

La chalcopyrite est un minerai mixte de cuivre et de fer de formule chimique : $CuFe_xS_y$

avec x et y des entiers.

La chalcopyrite 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 minerai : il contient environ un tiers de cuivre, un peu plus d'un tiers de soufre et un peu moins d'un tiers de fer.

a) Identifier les entiers x et y. Donner ensuite la formule chimique de la chalcopyrite.

b) Une étude cristallographique a permis d'établir que les cations n'ont pas le même nombre d'oxydation. En déduire les nombre d'oxydation des ions fer et cuivre dans ce minerai.

c) Représenter la maille cubique à face centrée formée par les ions sulfure.

d) Représenter les sites tétraédriques de la maille d'ions sulfures. Quel est le nombre de sites tétraédriques par maille ?

On étudie dans ce sujet une structure simplifiée de la chalcopyrite, on considère que le réseau des anions est parfaitement cubique et que le paramètre de maille est environ égal à 528 nm.

e) Sachant que les ions sulfure ont un rayon de 180 pm, la structure formée par les anions est-elle compacte ? $530\sqrt{2} \approx 750$ $530\sqrt{3} \approx 920$

f) Quel est le rayon maximal d'un cation s'insérant dans un site tétraédrique du réseau d'ions sulfure. On trouve un rayon inférieur à 60 pm.

g) Comparer le résultat obtenu avec les données : que peut-on en déduire ?

Tournez la page S.V.P.

B-2 Obtention du cuivre métallique :

Données thermodynamiques à 298 K:

Constituant physico-chimique	Enthalpies standard de formation en $kJ.mol^{-1}$	entropies molaires standard en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
Cu (s)	0	+33
Cu_2S(s)	−80	+121
O_2(g)	0	+205
SO_2(g)	−297	+248

L'obtention de cuivre métallique à partir de la chalcopyrite débute par une première étape de grillage de la chalcopyrite par du dioxygène gazeux. Cette réaction produit des sulfures solides de cuivre Cu_2S et de fer FeS ainsi que du dioxyde de soufre gazeux.

Un des procédés de transformation du sulfure de cuivre consiste à traiter ensuite $Cu_2S_{(s)}$ par le dioxygène gazeux, produisant ainsi du cuivre métallique $Cu_{(s)}$ et du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$.

a) Etablir l'équation (1) de la réaction de grillage de deux équivalents de chalcopyrite $CuFe_xS_y$ en fonction des variables x et y.

b) Etablir l'équation (1) en tenant compte des valeurs entières de x et de y.

c) Etablir l'équation (2) de la réaction d'un équivalent de $Cu_2S_{(s)}$ avec le dioxygène gazeux.

d) Exprimer le quotient de réaction de la réaction (2).

e) Expliquer pourquoi les enthalpies standard de formation de Cu(s) et de O_2(g) sont nulles à 298K.

f) Calculer l'enthalpie standard de réaction de l'étape (2). Enoncer la loi utilisée. Commenter le signe.

g) Calculer l'entropie standard de réaction de l'étape (2).

h) Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et d'un autre paramètre d'état.

i) Exprimer K_2 la constante d'équilibre de la réaction (2) en fonction des grandeurs thermodynamiques précédentes.

j) On introduit à 900K dans un récipient indéformable de volume V, un excès de sulfure de cuivre et de l'air sous pression atmosphérique.
Quelle est la pression partielle du dioxygène dans l'air ?
Exprimer la quantité initiale n_1 de dioxygène en fonction des paramètres nécessaires.
Exprimer la quantité n_2 de dioxyde de soufre formé en fonction de K_2 et de n_1.

k) Déplacement d'équilibre

Dans quel sens se déplace l'équilibre :

- si on augmente la température à pression constante ?
- si on augmente la quantité de Cu_2S solide à température et pression constantes ?
- si on augmente la pression à température constante ?

B-3 Raffinage du cuivre métallique :

Données électrochimiques :

Couple	Potentiels standard à 298 K
$Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$	0,80 V
$Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$	0.34 V
$Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$	$-0{,}44$ V
$Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$	$-0{,}76$ V

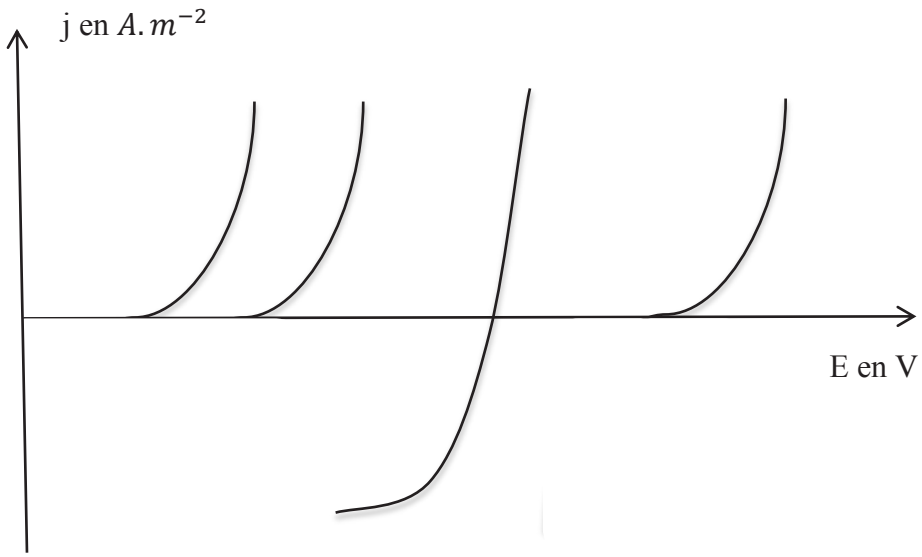
Le cuivre obtenu contient des impuretés métalliques : fer, zinc et argent.

On place un échantillon de cuivre impur dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre acidifiée. Cet échantillon constitue une électrode ① de potentiel E_1.
L'autre électrode ② de potentiel E_2 est constituée de cuivre déjà purifié.
On impose alors une différence de potentiel $U = E_1 - E_2$ ($|U| < 0{,}4$ V).

Il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de 300 $A.m^{-2}$.
En imposant cette tension U, le cuivre et certain(s) autre(s) métal(aux) de l'électrode ① sont oxydé(s) et passent en solution. D'autre(s) métal(aux) tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui seront séchées et valorisées.

Tournez la page S.V.P.

a) Reproduire la figure ci-dessus et proposer sur celle-ci des équations pour les demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
Donner également l'ordre de grandeur des potentiels à courant nul.



b) La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépose sur l'électrode ②.
Préciser le signe de U. L'électrode ① est-elle une anode ou une cathode ?

c) À l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode ①.
Expliquer, pour chacun des trois métaux (dans l'ordre suivant : Fe, Zn, Ag), si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

d) Exprimer la masse maximale de cuivre que l'on peut récupérer par heure de fonctionnement par mètre carré de surface d'électrode ?

C : Dosage du cuivre dans un laiton simple :

Les laitons simples (binaires) ne contiennent que du cuivre et du zinc. L'ajout de zinc abaisse la température de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique. Cela permet également d'augmenter la dureté ainsi que la résistance mécanique de l'alliage.

Données :

$E°(Zn^{2+}_{(aq)}/ Zn_{(s)}) = - 0,76$ V $E°(H^{+}_{(aq)} / H_{2(g)}) = 0$ V $E° (S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}) = + 0,09$ V

$E°(NO_3^{-}{}_{(aq)} /NO_{(g)}) = + 0,96$ V $E°(I_{2(aq)} /I^{-}_{(aq)}) = + 0,62$ V

$E° (Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = + 0,34$ V $E° (Cu^{2+}_{(aq)} / Cu^{+}_{(aq)}) = + 0,16$ V $E° (Cu^{+}_{(aq)} / Cu_{(s)}) = + 0,52$ V

$\alpha = \frac{\ln(10)\times RT}{F} \approx \frac{2,3\ \mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \approx 0.06\ V$ à 298 K

C-1 Dissolution d'un échantillon de laiton

On effectue les opérations suivantes sous une hotte :

On place une masse $\mathbf{m}$ (0,500 g) de laiton dans un erlenmeyer contenant 5 mL d'une solution d'acide nitrique concentré (60 %). On observe un dégagement gazeux brun-rougeâtre caractéristique du dioxyde d'azote et une coloration progressive de la solution en bleu.

Au bout de 5 minutes environ, l'échantillon est totalement dissous.

On verse ensuite la solution dans une fiole jaugée de volume $\boldsymbol{V_f}$ égal à 200 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient une solution $\boldsymbol{S_1}$.

a) Pourquoi utilise-t-on un acide à anion oxydant pour dissoudre l'échantillon ?

b) Ecrire l'équation de la réaction des ions nitrates sur le cuivre sachant qu'il se forme du monoxyde d'azote NO qui est ensuite oxydé en dioxyde d'azote au contact de l'air.

C-2 Stabilité du cuivre (I) en solution aqueuse

a) Exprimer à l'aide d'une approche thermodynamique le potentiel standard du couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ en fonction de ceux des couples $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu^{+}_{(aq)}$ et $Cu^{+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$.
Vérifier la cohérence des données.

b) Quels sont le(s) ion(s) stable(s) du cuivre à $pH = 0$?

c) L'oxydation des ions iodures I^- par les ions Cu^{2+} est-elle *a priori* possible ?

En fait, les ions iodures I^- forment avec les ions cuivreux Cu^+ un précipité $CuI_{(s)}$.
$pKs\ (CuI) = 12$. La température est égale à 298 K.

d) Exprimer et calculer les potentiels standard des couples $Cu^{2+}_{(aq)} /CuI_{(s)}$ et $CuI_{(s)}/Cu_{(s)}$.
Montrer que le cuivre au nombre d'oxydation (+I) est stable en présence d'ions iodures.

e) Etablir une équation pour la réaction des ions iodures avec les ions Cu^{2+}.

Tournez la page S.V.P.

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

Mode opératoire :

Réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures :

$$4\ I^-_{(aq)} + 2\ Cu^{2+}_{(aq)} = I_{2\ (aq)} + 2\ CuI_{(S)}$$

- On verse un volume $\boldsymbol{v_1}$ (10 mL) de solution $\boldsymbol{S_1}$ dans un erlenmeyer.
- On ajoute de la soude à 1 $mol.L^{-1}$ jusqu'à la persistance d'un léger précipité bleu d'oxyde de cuivre II : CuO(s). L'ajout de soude permet de minimiser la réaction d'oxydation des ions I^- en I_2 par les ions NO_3^- car elle ne se produit qu'en milieu acide.
- On verse ensuite une goutte d'acide nitrique dilué pour dissoudre ce précipité.
- On ajoute un volume $\boldsymbol{v_2}$(10 mL) d'iodure de potassium de concentration molaire $\boldsymbol{c_2} = 0{,}50\ mol.L^{-1}$: la solution prend une couleur jaune orangée.
- On dose le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration $\boldsymbol{c_3}$ =2,50 10^{-2} $mol.L^{-1}$.
- On ajoute de l'empois d'amidon quand la solution commence à se décolorer, la solution prend une couleur bleue.
- La solution se décolore pour un volume $\boldsymbol{v_3}$ de solution de thiosulfate de sodium.
- On appelle $\mathbf{S_2}$ la solution obtenue.
- On conserve cette solution $\mathbf{S_2}$ afin de doser ensuite les ions Zn^{2+}.

a) Calculer le pH de la solution d'hydroxyde de sodium à $1{,}00.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$.
b) Proposer une équation pour la réaction des ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ avec le diiode.
c) Exprimer en fonction des données la constante de la réaction. Commenter.
d) Etablir l'expression littérale de la quantité de matière de diiode formé.
e) Etablir l'expression littérale de la quantité de matière $\boldsymbol{n_{Cu}}$ de Cu^{2+} dans le volume $\boldsymbol{V_f}$ de la solution $\boldsymbol{S_1}$.
f) Exprimer le pourcentage massique du cuivre dans l'échantillon de laiton.

On relève un volume $\boldsymbol{v_3}$ à égal à 11,1 mL.
Le pourcentage massique obtenu est environ égal à 70 %.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Courbes courant-potentiel
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Titrages et dosages

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/banque-pt/pt