Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2006, filière PSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- 1ère partie : Structure électronique
- 2ème partie : Propriétés cristallographiques
- 3ème partie : Métallurgie du cuivre
- 4ème partie : Oxydation en phase sèche
- 5ème partie : Le cuivre en solution aqueuse

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2006/chimie

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

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun
École Mohammadia d'Ingénieurs
EMI

Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées Session 2006

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée 3 heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

L'énoncé de cette épreuve comporte 5 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références *des questions abordées.*

Le Cuivre

Le cuivre joue un rôle important dans l'industrie chimique et dans la vie quotidienne. On se propose dans ce problème de passer en revue quelques aspects de la chimie du cuivre. Aucune connaissance préalable de la chimie de cet élément n'est requise pour traiter le problème.

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

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité.

Données utiles

- Données générales
  - Nombre d'AVOGADRO : $N_A = 6,022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$.
  - Charge élémentaire : $e = 1,6\times10^{-19}\ \mathrm{C}$.
  - Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$.
  - $\dfrac{RT}{F}\ln 10 \approx 0,06\ \mathrm{V}$ à $T = 298\ \mathrm{K}$, $F = N_A\, e$ désignant la constante de FARADAY et $\ln$ le logarithme népérien.
- Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés parfaits.
- Masse volumique du cuivre : $\mu_{\mathrm{Cu}} = 8,92\times10^{3}\ \mathrm{kg.m^{-3}}$.
- Masse molaire atomique du cuivre : $M_{\mathrm{Cu}} = 63,546\ \mathrm{g.mol^{-1}}$.
- Enthalpies standard de formation (en $\mathrm{kJ.mol^{-1}}$) et entropies standard absolues (en $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$) à $298\ \mathrm{K}$ (g : gaz, s : solide) :

	$O_{2\,(g)}$	$Cu_{(s)}$	$Cu_2O_{(s)}$	$CuO_{(s)}$	$Cu_2S_{(s)}$	$FeS_{(s)}$	$FeO_{(s)}$	$SO_{2\,(g)}$
$\Delta_r H_f^\circ$	–	–	-168	-157	$-79,4$	$-99,9$	-266	-297
S°	205	33,1	93,0	42,6	121	60,2	57,4	248

- Potentiels standard d'oxydoréduction en solution aqueuse à $298\ \mathrm{K}$:

Couple	Cu^{2+}/Cu^{+}	Cu^{+}/Cu
E° (V)	0,16	0,52

- Constantes de formation successives de complexes en solution aqueuse à $298\ \mathrm{K}$:

$Cu(NH_3)_2^+$		$Cu(NH_3)_4^{2+}$			
$\log K_{f_1}$	$\log K_{f_2}$	$\log K'_{f_1}$	$\log K'_{f_2}$	$\log K'_{f_3}$	$\log K'_{f_4}$
$6,1$	$4,7$	$4,1$	$3,5$	$2,9$	$2,2$

1ère partie

Structure électronique

Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$. L'élément cuivre possède deux isotopes naturels ^{63}Cu et ^{65}Cu.

1.1. Quels sont les nombres de protons et de neutrons présents dans chacun des noyaux de ^{63}Cu et de ^{65}Cu ? On présentera les résultats sous forme d'un tableau.

1.2. Quelle est l'abondance relative de chacun de ces deux isotopes ?

1.3. Donner la configuration électronique du cuivre prévue par les règles de remplissage.

1.4. En réalité, la configuration électronique observée est : $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$. Expliquer cette anomalie de remplissage.

1.5. En déduire la position du cuivre (ligne et colonne) dans la table périodique des éléments. À quel bloc d'éléments appartient-il ? Comment s'appellent les éléments de ce bloc ?

1.6. Donner la configuration électronique des deux ions les plus courants du cuivre.

2ème partie

Propriétés cristallographiques

2.1. Structure cristallographique du cuivre

Le réseau cristallin du cuivre est du type cubique à faces centrées ou c.f.c.

2.1.1. Faire un schéma, en vue éclatée, de la maille conventionnelle du réseau c.f.c.

2.1.2. Calculer le nombre d'atomes de cuivre appartenant à cette maille.

2.1.3. Exprimer la masse volumique μ_{Cu} du métal cuivre et en déduire le paramètre a de la maille conventionnelle.

2.1.4. Représenter une face de la maille conventionnelle en précisant clairement le contact entre atomes de cuivre.

2.1.5. En déduire la valeur du rayon atomique R_{Cu} du cuivre.

2.1.6. Calculer la compacité C du réseau du cuivre. Commenter.

2.2. Cavités dans le réseau du cuivre

Le réseau C.F.C. présente des cavités octaédriques Ω et des cavités tétraédriques Θ.

2.2.1. Dessiner une cavité octaédrique en vue éclatée. Dessiner de même une cavité tétraédrique.

2.2.2. Indiquer les positions des sites octaédriques et tétraédriques dans une maille conventionnelle C.F.C.

2.2.3. Déterminer les nombres respectifs n_Ω des cavités octaédriques et n_Θ des cavités tétraédriques dans une maille conventionnelle C.F.C.

2.2.4. Calculer la valeur maximale R_Ω du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'une cavité octaédrique sans déformer le réseau. On exprimera le résultat en fonction de a avant d'effectuer l'application numérique. Commenter

2.2.5. Calculer de même la valeur maximale R_Θ du rayon d'une sphère que l'on peut placer au centre d'une cavité tétraédrique sans déformer le réseau. Commenter.

3ème partie

Métallurgie du cuivre

Bien qu'il existe aussi à l'état natif, la source naturelle de cuivre la plus importante est constituée par les minerais soufrés telle que la chalcopyrite $\mathrm{CuFeS_2}$. L'obtention du cuivre, appelé blister, à partir de tels minerais se fait en deux étapes successives essentielles que l'on se propose d'étudier :

– l'élimination du fer ou « déferrage » du minerai soufré ;

– la réduction du sulfure de cuivre $\mathrm{Cu_2S}$ ainsi obtenu.

3.1. On s'intéresse tout d'abord à la transformation, en présence du dioxygène, de FeS en FeO et $\mathrm{SO_2}$.

3.1.1. Écrire l'équation bilan de cette réaction pour une mole de FeS (réaction a).

3.1.2. Exprimer, en fonction de la température T, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_a$ de cette réaction et en déduire sa température d'inversion T_a. Commenter.

3.2. On s'intéresse maintenant à la transformation, en présence de dioxygène, de $\mathrm{Cu_2S}$ en $\mathrm{Cu_2O}$ et $\mathrm{SO_2}$.

3.2.1. Écrire l'équation bilan de cette réaction pour une mole de $\mathrm{Cu_2S}$ (réaction b).

3.2.2. Exprimer, en fonction de la température T, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_b$ de cette réaction et en déduire sa température d'inversion T_b.

3.3. Dans quel domaine de température devrait-on opérer pour transformer sélectivement FeS en FeO sans transformer $\mathrm{Cu_2S}$ en $\mathrm{Cu_2O}$? Commenter.

L'oxyde ferreux FeO ainsi obtenu est mis en présence de silice $\mathrm{SiO_2}$ pour former un silicate $(\mathrm{FeO, 2\,SiO_2})$ moins dense que $\mathrm{Cu_2S}$ ce qui facilite son évacuation à l'état liquide.

3.4. L'obtention du cuivre se fait ensuite selon deux réactions simultanées :

– la réaction (b) définie auparavant ;

– la réaction (c) : $\mathrm{2\,Cu_2O + Cu_2S \rightleftarrows 6\,Cu + SO_2}$

3.4.1. Exprimer, en fonction de la température T, l'enthalpie standard $\Delta_r G^\circ_c$ de la réaction (c).

3.4.2. Déterminer l'équation de la réaction bilan, pour une mole de Cu_2S, en éliminant Cu_2O entre les réactions (b) et (c). En déduire son enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$. Commenter.

4ème partie

Oxydation en phase sèche

On se propose d'étudier l'oxydation du cuivre métallique par l'oxygène de l'air supposé être sec. L'étude sera limitée à l'intervalle de température $[500\,K, 1300\,K]$ dans lequel le cuivre et ses oxydes se trouvent à l'état solide. On se limitera à une étude thermodynamique sans se préoccuper des phénomènes cinétiques. On se placera enfin, dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

4.1. Enthalpies libres standard de réaction

4.1.1. En quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM ?

4.1.2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du cuivre métallique Cu en oxyde de cuivre Cu_2O pour une mole de dioxygène (réaction 1) et en déduire l'expression, en fonction de la température T, de son enthalpie standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$. Calculer numériquement $\Delta_r G_1^\circ$ à $300\,K$.

4.1.3. Écrire de même la réaction d'oxydation de Cu_2O en CuO pour une mole de dioxygène (réaction 2) et en déduire l'expression, en fonction de la température T, de son enthalpie standard de réaction $\Delta_r G_2^\circ(T)$. Calculer numériquement $\Delta_r G_2^\circ$ à $300\,K$.

4.2. Températures d'oxydation

On se propose d'étudier la stabilité de Cu, Cu_2O et CuO dans l'air, en fonction de la température. On donne la pression atmosphérique $P_0 = 1\,bar$.

4.2.1. Exprimer les affinités chimiques A_1 de la réaction (1) et A_2 de la réaction (2) en fonction de la température T et de la pression partielle $P(O_2)$ de dioxygène.

4.2.2. Calculer, dans les conditions de l'étude, la température T_1 en dessous de laquelle le cuivre métallique Cu s'oxyde en Cu_2O dans l'air sous $P_0 = 1\,bar$.

4.2.3. Calculer de même la température T_2 en dessous de laquelle Cu_2O s'oxyde en CuO dans l'air sous $P_0 = 1\,bar$.

4.2.4. En déduire le diagramme d'existence stable, en fonction de la température, de Cu, Cu_2O et CuO, supposés solides, en présence d'air sous une pression de $1\,bar$.

4.2.5. Que se passe-t-il lorsqu'une plaque de cuivre est placée dans l'air supposé sec.

4.3. Pressions d'oxydation

On se propose d'étudier l'influence de la pression partielle de dioxygène sur la stabilité de Cu, Cu_2O et CuO à $T = 300\,K$.

4.3.1. Calculer la valeur P_1 de la pression partielle de dioxygène au dessus de laquelle le cuivre métallique Cu s'oxyde en Cu_2O.

4.3.2. Calculer de même la valeur P_2 de la pression partielle de dioxygène au dessus de laquelle Cu_2O s'oxyde en CuO.

4.3.3. En déduire le diagramme d'existence stable de Cu, $\mathrm{Cu_2O}$ et CuO, supposés solides, en fonction de $P(\mathrm{O_2})$ à 300 K.

4.3.4. Que se passe-t-il lorsqu'une plaque de cuivre est placée dans l'air supposé sec.

5ème partie

Le cuivre en solution aqueuse

En solution aqueuse, les ions cuivre (I), ou ions cuivreux, et les ions cuivre (II), ou ions cuivriques, sont hydratés. Pour simplifier, on les notera, par commodité, $\mathrm{Cu^+}$ et $\mathrm{Cu^{2+}}$ respectivement. Dans cette partie, on se propose d'étudier une méthode de stabilisation des ions cuivreux $\mathrm{Cu^+}$ en solution aqueuse.

5.1. Montrer que les ions cuivreux sont instables dans l'eau. Pour cela on écrira la réaction de dismutation des ions $\mathrm{Cu^+}$ et on calculera sa constante d'équilibre K_1° à $T = 298$ K.

5.2. En présence d'ammoniac, les ions du cuivre donnent des complexes amminés que l'on note de façon simplifiée : $\mathrm{Cu(NH_3)_n^+}$ et $\mathrm{Cu(NH_3)_p^{2+}}$.

5.2.1. Établir le diagramme de prédominance des complexes amminés du cuivre (I) en fonction de $p\mathrm{NH_3} = -\log[\mathrm{NH_3}]$.

5.2.2. En déduire, qu'aux concentrations usuelles d'ammoniac ($0 < p\mathrm{NH_3} < 2$), le cuivre (I) se trouve de façon prépondérante sous la forme $\mathrm{Cu(NH_3)_2^+}$.

5.2.3. Montrer de même que le cuivre (II) se trouve de façon prépondérante sous la forme $\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}$.

5.3. Écrire l'équation de la demi-réaction rédox correspondant au couple $\mathrm{Cu(NH_3)_2^+/Cu}$ et en déduire le potentiel rédox standard de ce couple à 298 K.

5.4. Déterminer de même, à 298 K, le potentiel rédox standard du couple $\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+}$.

5.5. Les ions cuivre (I) sont-ils stables en solution aqueuse ammoniacale à 298 K ? Justifier la réponse en calculant la constante d'équilibre K_2° de la réaction de dismutation correspondante.

FIN DE L'ÉPREUVE

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions de complexation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

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/cnc/psi