

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2007

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PSI

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2007-Filière PSI

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

CHIMIE GÉNÉRALE : LE CUIVRE

Les données numériques nécessaires à la résolution du problème sont regroupées à la fin de l'énoncé.

I - L'atome de cuivre et ses ions

Le cuivre est l'élément de numéro atomique $Z=29$.

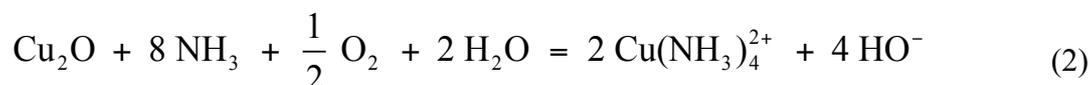
- 1- Donner la configuration électronique attendue, d'après les règles de Klechkowski et de Hund et le principe d'exclusion de Pauli, de l'atome de cuivre dans son état fondamental.
- 2- En fait, cet atome constitue une exception à la règle de Klechkowski : le niveau 4s n'est peuplé que d'un électron. Proposer une explication.
- 3- Prévoir la configuration électronique des ions Cu^+ et Cu^{2+} dans leur état fondamental. Les énergies de première et de seconde ionisation du cuivre sont respectivement 7,7 eV/at et

20,2 eV/at. Commenter l'écart entre ces valeurs. Le cuivre est-il un élément de transition ? Justifier la réponse.

II - Hydrométallurgie du cuivre

La première étape de l'élaboration du cuivre par hydrométallurgie est une lixiviation acide ou basique, qui permet de solubiliser le cuivre.

Dans le cas d'une lixiviation ammoniacale, les processus chimiques peuvent être modélisés par les équations suivantes :



Par souci de simplicité, les ions $X^{p\pm}$ représentent les espèces $X_{\text{aq}}^{p\pm}$ solvatées par l'eau

4- Quels sont les rôles respectifs joués par l'ammoniac et par le dioxygène ?

Nous allons établir le diagramme $E/V = f(\text{pNH}_3)$, avec $\text{pNH}_3 = -\log([\text{NH}_3]/c^\circ)$ qui permet de définir les conditions de lixiviation (c° représente la concentration standard, égale à 1,000 mol.L⁻¹).

5- Les ions Cu^+ sont-ils stables en solution aqueuse à pH=0, en l'absence d'ammoniac ? Justifier qualitativement la réponse. Déterminer la valeur du potentiel standard E_3^0 du couple Cu^{2+}/Cu .

Les ions Cu^{2+} forment avec NH_3 plusieurs complexes dont la formule peut s'écrire $\text{Cu}(\text{NH}_3)_p^{2+}$, p étant un entier tel que $0 \leq p \leq 4$

Les ions Cu^+ forment avec NH_3 le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

6- A l'aide des données fournies à la fin de l'énoncé, calculer les valeurs des constantes de formation successives $K_{p-1,p}$ pour les équations :



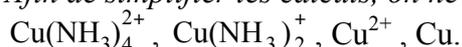
En déduire le diagramme de prédominance des espèces en fonction de pNH_3 .

On donne les valeurs des potentiels standard E_4° du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}(0)$ et E_6° du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$:

$$E_4^\circ = -0,15 \text{ V} \text{ et } E_6^\circ = 0,82 \text{ V}$$

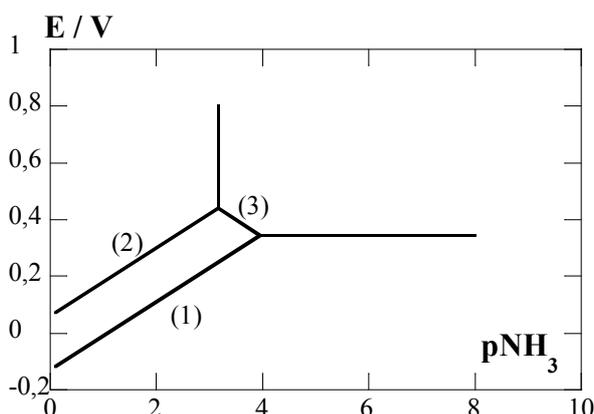
7- Calculer le potentiel standard E_5° du couple redox $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Afin de simplifier les calculs, on ne considérera dans la suite que les espèces suivantes :



8- Justifier cette simplification.

9- Reproduire l'allure du diagramme potentiel-pNH₃ représenté ci-dessous pour une concentration totale en cuivre égale à 1,0 mol.L⁻¹ en indiquant les domaines de prédominance des différentes espèces du cuivre.



10- Établir par le calcul les pentes des frontières (1), (2) et (3).

11- Calculer la valeur du potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions suivantes : $p(\text{O}_2) = p^\circ$ et $p\text{NH}_3 = 0$, ce qui correspond approximativement à un pH égal à 11. Conclure sur la faisabilité du processus de lixiviation.

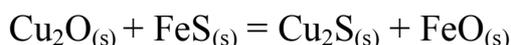
On peut obtenir les ions cuivre en solution. Ceux-ci sont ensuite extraits par un solvant ou par électroextraction. Enfin une étape de cémentation permet de récupérer le cuivre sous forme métallique.

III - Pyrométallurgie du cuivre

La première étape du procédé d'élaboration du cuivre par pyrométallurgie consiste à concentrer le minerai, par des procédés de flottation.

La seconde étape consiste à faire fondre dans un four tous les composants à une température suffisante pour obtenir deux phases liquides : c'est la « fusion pour matte ». On obtient alors une phase - la matte - mélange de sulfures fondus de cuivre et d'éléments chalcophiles (Ni, Co, Pb...). Le fer et les éléments de la gangue sont rejetés dans les scories.

Au cours des opérations intervient la transformation modélisée par l'équation de réaction suivante, entre espèces solides **non miscibles** :



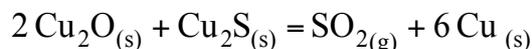
12- Déterminer un ordre de grandeur (à 10% près) de la température minimale à partir de laquelle un système constitué des 4 solides évolue dans le sens direct. Dans ces conditions, quel est l'état final ? On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

La dernière étape permet l'obtention du cuivre métallique.

Cette opération s'appelle la « conversion de la matte ». Elle se réalise en y insufflant du dioxygène.

13- Écrire l'équation de la réaction entre Cu_2S et le dioxygène gazeux, conduisant à l'obtention du cuivre métallique. Proposer une application industrielle du co-produit gazeux obtenu.

La matte peut encore contenir un peu d'oxyde Cu_2O , qui réagit avec Cu_2S pour former du cuivre selon l'équation :



14- Définir et calculer la variance d'un système contenant Cu_2O , Cu_2S , SO_2 et Cu à l'équilibre chimique. Commenter la valeur obtenue. On précise que les 3 solides sont non miscibles.

On obtient ainsi le cuivre métallique sous forme de blister. Ce dernier est coulé dans un four pour obtenir des plaques ou des lingots devant être ensuite raffinés.

Analyse de la pureté du métal obtenu

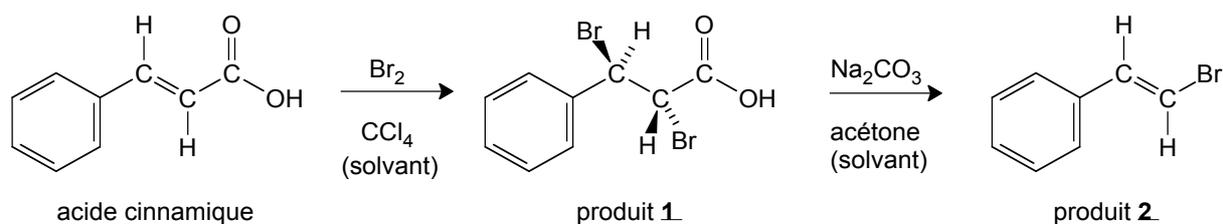
L'acide nitrique concentré réagit violemment avec le cuivre et provoque un dégagement de monoxyde d'azote gazeux NO .

15- Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu.

16- On fait réagir une masse $m=0,18\text{g}$ de cuivre non raffiné avec un excès d'acide nitrique. On récupère un volume $V=0,040\text{ dm}^3$ de gaz, à $T=300\text{ K}$ sous une pression de 1 bar. En admettant que le gaz est produit uniquement par la réaction avec le cuivre et que ce dernier est entièrement consommé, calculer la valeur de la fraction massique du cuivre dans le solide impur. On supposera que le gaz obtenu a un comportement de gaz parfait.

CHIMIE ORGANIQUE : LE JASMIN SYNTHÉTIQUE

Le jasmin est présent dans de nombreux parfums. Dans la plupart des cas, plutôt que le composé naturel, c'est le composé synthétique que l'on utilise. Nous allons nous intéresser à sa préparation à partir d'acide cinnamique, en deux étapes successives représentées sur la figure ci-après.



I - Première étape : addition du dibrome

17- Donner le descripteur stéréochimique (la configuration absolue) des atomes de carbone asymétriques de l'isomère du produit **1** représenté ci-dessus. La réponse devra être justifiée.

18- Proposer en le justifiant un mécanisme pour la réaction d'addition, sachant que le composé **1** est en fait obtenu sous forme racémique (seul un énantiomère est représenté).

II - Seconde étape : élimination

Au cours de la transformation donnant le produit **2**, on observe un dégagement gazeux.

19- De quel(s) gaz s'agit-il ? Ajuster l'équation de réaction correspondante.

Seul ce stéréoisomère du 1-bromo-2-phényléthène (encore appelé β -bromostyrène) est odorant.

20- Représenter le stéréoisomère non odorant et donner son descripteur stéréochimique (configuration absolue).

21- Pourquoi était-il inutile de séparer les deux énantiomères du produit **1** pour obtenir le jasmin artificiel ?

DONNÉES NUMÉRIQUES

On posera : $\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$

Potentiels standard à pH=0 :

Couple	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	Cu^+/Cu	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E° / V	0,16	0,52	1,23

Constantes de dissociation globales des complexes cuivre(II) / ammoniac $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$:

n	1	2	3	4
$pK_{d,n}$	4,1	7,6	10,5	12,6

Constante de dissociation globale du complexe cuivre(I) / ammoniac $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$:

$$pK'_{d,2} = 10,8$$

Enthalpies et entropies standard de formation, à T=298 K :

	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$	$\text{FeO}(\text{s})$	$\text{FeS}(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 169	- 80	- 164	- 100
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	93	121	59	60

Masses molaires :

Élément	Cu	C	Au	O	H
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	64	12	197	16	1

La pression standard vaut $p^\circ = 1,000 \text{ bar} = 1,000 \times 10^5 \text{ Pa}$

Pour simplifier les calculs, on prendra la constante des gaz parfaits $R = 8,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

FIN DE L'ENONCE