

SESSION 2011

Filière : 2^{ème} concours de l'ENS de Lyon

CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage de calculatrice est autorisé.

Le cuivre

Existant à l'état natif, comme l'or ou l'argent, le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus. Les plus anciennes traces de fusion du cuivre dans des fours à vent ayant été découvertes sont datées de la première moitié du V^e millénaire av. J.-C. Allié à l'étain, il donna lieu à une révolution technologique, « l'âge du Bronze », aux alentours de 2 300 ans avant notre ère. L'histoire méditerranéenne du cuivre est liée à l'île de Chypre : c'est en effet sur cette île que furent exploitées les premières mines de cuivre natif, si bien que les Romains l'appelèrent aes cyprium (littéralement « métal de Chypre »), issu du grec ancien $\kappa\upsilon\pi\rho\sigma$ désignant l'île elle-même.

On trouve le cuivre soit sous forme native (métal quasi-pur à l'état naturel), soit sous forme minérale, plus précisément sous forme polycristalline, constituée principalement de sulfures (chalcopyrite CuFeS_2 , chalcosine Cu_2S), de carbonates : azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) et/ou d'un de ses oxydes (cuprite Cu_2O). Les teneurs en cuivre de ces minerais oscillent entre 0,5 et 2%.

Le cuivre est actuellement second en importance des métaux non ferreux après l'aluminium, devant le zinc, le plomb, le nickel et l'étain, avec une consommation mondiale de 8,5Mt/an et de 470kt/an en France.

Première partie : Métallurgie et étude du cuivre métallique

A L'élément cuivre

Le cuivre a pour numéro atomique 29.

A.0.1. Quelle est la configuration électronique du cuivre ?

A.0.2. A quel groupe appartient-il ?

A.0.3. Sa masse molaire atomique est égale à 63,55. Pourquoi n'est-ce pas un nombre entier ? Justifier.

A.0.4. On rappelle les règles de Slater pour le calcul de la constante d'écran pour un électron situé sur une orbitale atomique de nombre quantique principal n :

- Pour un électron situé sur une orbitale $1s$ l'effet d'écran produit par l'autre électron en $1s$ est égal à 0,31.
- Pour un électron situé dans une orbitale ns ou np , avec n supérieur à 1, l'effet d'écran subi de la part de chacun des autres électrons de son groupe est égal à 0,35 pour les s , 0,30 pour les p , 0,40 pour les d .
- L'effet d'écran subi par ce même électron de la part des électrons de niveau immédiatement inférieur ($n-1$) est égal à 0,85 par électron s ou p ; 1 pour les électrons d .
- L'effet d'écran subi par cet électron de la part des niveaux électroniques inférieurs au niveau considéré ($n-2$) est égal à 1,00 par électron.

– Les électrons situés sur des niveaux énergétiques supérieurs au niveau considéré ne produisent aucun effet d'écran sur l'électron considéré.

Déterminer la charge efficace Z^* définie par $Z^* = Z - S$ (avec S la constante d'écran à déterminer selon les règles ci-dessus) pour les électrons d et s du cuivre.

A.0.5. Que peut-on en déduire au sujet de la configuration électronique du cuivre, sachant que les électrons se placeront dans les orbitales atomiques les plus stables ?

A.0.6. L'énergie d'un électron selon le modèle de Slater est : $E_i = -13,62 \frac{Z^{*2}}{n^2}$ eV où n est le nombre quantique principal associé à l'orbitale considérée. Déterminer l'énergie d'un électron de valence du cuivre.

B Métallurgie du cuivre

B.1 Concentration des minerais

Nous allons nous concentrer sur l'obtention du cuivre à partir de ses minerais soufrés. Ceux-ci sont dans un premier temps traités mécaniquement : tamisage, concassage, broyage et triage. L'étape suivante est la flottation.

B.1.1. Décrire la flottation et justifier son intérêt.

B.2 Grillage et convertissage

Le grillage consiste à traiter le concentré obtenu par de l'oxygène et de la silice selon la réaction : $2\text{CuFeS}_2 + 2x\text{SiO}_2 + (1+3x)\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2(1-x)\text{FeS} + 2x(\text{FeO}, \text{SiO}_2) + (1+2x)\text{SO}_2$ avec x variant de 0,5 à 0,9. Cette opération conduit à l'obtention de deux phases : la matte, qui contient les sulfures ; le laitier qui contient principalement les oxydes.

B.2.1. Quels métaux contiennent principalement la matte et le laitier ?

B.2.2. En déduire la phase d'intérêt dans cet enrichissement.

B.2.3. Dans un second temps, le convertissage consiste à oxyder fortement la matte en présence de silice. L'oxyde de fer formé (à nouveau couplé avec la silice) est évacué dans le laitier. Écrire l'équation-bilan de cette réaction, qui ne concerne que le sulfure de fer.

B.2.4. Après évacuation du laitier, le sulfure cuivreux liquide est traité par l'oxygène pour former du cuivre et libérer du dioxyde de soufre. Écrire l'équation correspondante.

B.2.5. Déterminer l'enthalpie libre et la constante d'équilibre de cette réaction à 298K.

B.2.6. Sur quels facteurs peut-on influencer pour favoriser la formation de cuivre ?

B.2.7. Justifier que l'on travaille habituellement au-dessus de 1356K.

B.3 Affinage

Le cuivre obtenu sous forme de blister à l'issue du grillage et du convertissage contient encore des impuretés : fer, plomb, antimoine, argent, nickel... dans des proportions variables. Afin de comprendre le principe de l'électroaffinage, on considère un système électrolytique constitué d'une plaque de cuivre contenant des impuretés (nickel et argent) en tant qu'anode, et, en tant que cathode, une plaque de cuivre pur. Le bain est constitué par une solution de sulfate de cuivre (II) à $0,6\text{mol.L}^{-1}$ et d'acide sulfurique à $2,0\text{mol.L}^{-1}$ provenant de la lixiviation de cuivre recyclé.

B.3.1. La lixiviation consiste à attaquer le cuivre sous forme d'oxydes par une solution acide. Proposer un acide permettant d'obtenir la solution proposée et expliquer ce qu'il se passe lors de cette phase.

B.3.2. Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?

B.3.3. Tracer approximativement les courbes $i=f(V)$ pour les réactions électrochimiques aux électrodes.

B.3.4. Quelle est la tension minimale qu'il faut appliquer pour observer l'électrolyse ? Comment varie la concentration en ions cuivre (II) dans la solution ?

B.3.5. Montrer que, si la différence de potentiel appliquée reste inférieure à une certaine valeur à indiquer, on peut réaliser ainsi une purification du cuivre.

B.3.6. Pour une densité de courant de 210A.m^{-2} utilisée habituellement, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de $0,05\text{V}$ et de $-0,10\text{V}$, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $0,10\text{V}$. Sachant que le rendement faradique est de $0,95$, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour raffiner 1 kg de cuivre (en Wh.kg^{-1}). On rappelle que l'énergie est égale au produit de la charge par la différence de potentiel appliquée, pour un tel système.

Le rendement faradique est le rapport de l'intensité du courant déduit des courbes intensité potentiel (pour récupérer le produit voulu) par l'intensité du courant effectivement utilisé.

B.3.7. Le cuivre, à l'issue de ce traitement, acquiert une pureté supérieure à $99,9\%$. Quelle masse théorique approximative de minerais est nécessaire pour former un kilogramme de cuivre à ce niveau de pureté ?

Seconde partie : Parmi les utilisations du cuivre

C En chimie minérale

C.1 Cristallographie

Nous allons d'abord considérer le cristal cuivre pur, puis comparer ses propriétés simples avec un alliage courant, le billon (cuivre-argent). Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées, et sa masse volumique a pour valeur $8920\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

C.1.1. Représenter la maille du cristal de cuivre en perspectives.

C.1.2. Calculer le rayon atomique du cuivre.

On considère l'alliage cuivre-argent, dont la structure est également cubique à faces centrées, des atomes d'argent remplaçant les atomes de cuivre aux huit sommets dans le motif initial.

C.1.3. Calculer la nouvelle valeur a' de l'arête de la maille, sachant que le rayon atomique de l'atome d'argent est de 144pm.

C.1.4. Déterminer la masse volumique de cet alliage ainsi que son titre massique en argent.

C.1.5. Quelle est l'utilité d'un tel alliage ?

C.2 Alliage de cuivre

Le cuivre est utilisé dans de nombreux alliages, permettant d'obtenir des propriétés à la fois esthétiques et mécaniques remarquables. Les plus connus sont le bronze (alliage cuivre-étain) et le laiton (alliage cuivre-zinc). Dans cette partie, nous allons à nouveau porter notre attention sur l'alliage cuivre-argent. Le diagramme binaire de ce système est donné Figure 1.

C.2.1. Comment obtient-on ce type de diagramme ? Détailler l'expérience correspondante.

C.2.2. A quoi correspondent les points A, E et F ?

C.2.3. Quelle est la composition molaire au point E ?

C.2.4. Les phases α et β sont appelées solutions solides : elles contiennent une majorité d'un métal contenant une fraction de l'autre. Que peut-on dire de l'alliage cuivre-argent à température ambiante ?

C.2.5. On reprend l'exemple précédent d'alliage cuivre-argent Cu_3Ag . On le porte à 1200°C . Quelle est son état physique et sa composition massique ?

C.2.6. A quelle température apparaît un changement ? Quelle sera sa composition ?

C.2.7. On bloque le système à 850°C . Quelles seront les compositions de chaque phase ?

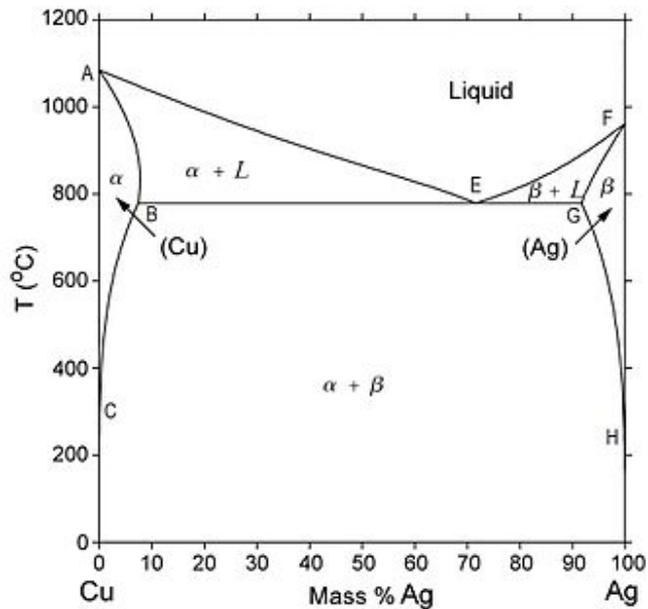


FIGURE 1 – Diagramme binaire cuivre-argent.

C.2.8. Que se passe-t-il à 779°C ?

C.3 Chimie des solutions

Diagramme potentiel-pH du cuivre

Le cuivre est principalement en solution sous la forme Cu^{2+} . Pour expliquer cela, nous allons déterminer le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du cuivre. La convention choisie est une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en espèces dissoutes. Les données nécessaires complémentaires au traitement de cette partie sont présentes en annexe.

C.3.1. Montrer que le cuivre (I) est instable en-dessous d'un pH que vous indiquerez.

C.3.2. Déterminer alors l'équation de la portion de droite entre cuivre (0) et cuivre (II), à pH acide.

C.3.3. De la même façon que dans la question précédente, déterminer l'équation pour la portion de droite entre cuivre (0) et cuivre (I) à pH moins acide et à pH basique.

C.3.4. A quel pH observe-t-on la précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) ?

C.3.5. En déduire les équations des droites entre les domaines de prédominance de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O et $\text{Cu}_{(s)}$.

C.3.6. Le cuivre est-il stable en contact avec l'eau ? Justifier par une utilisation courante de ce métal.

C.3.7. Qu'est-ce qui peut expliquer, alors, la formation d'un dépôt, nommé vert-de-gris, sur les statues en bronze ?

Les ions cuivre (II) en solution

C.3.8. Sous quelle forme se trouvent les ions Cu^{2+} en solution aqueuse ?

C.3.9. On donne les orbitales d du métal dans l'annexe. L'approche de ligands, ici six molécules d'eau (complexe octaédrique), selon les directions x, -x, y, -y, z et -z, conduit à un recouvrement faiblement liant pour un groupe d'orbitales notées t_{2g} et anti-liant pour un groupe d'orbitales notées e_g . Représenter ces orbitales sur un diagramme d'énergie et les remplir dans le cas du cuivre (II).

C.3.10. En réalité, le niveau e_g subit également une levée de dégénérescence du fait d'un effet d'éloignement des ligands axiaux : l'effet Jahn-Teller. Représenter le complexe et déduire la nouvelle organisation des niveaux d'énergie du champ cristallin.

C.3.11. Expliquer les raisons de cet effet.

C.3.12. En déduire le coefficient n dans le complexe $[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]^{2+}$, où en est l'éthylène diamine (éthan-1,2-diamine).

C.3.13. Pour vérifier cela, on dose différents mélanges cuivre (II)/en dans l'eau par spectrophotométrie UV-Visible.

Pour déterminer le nombre de ligands n du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]^{2+}$, on utilise une méthode spectrophotométrique qui consiste à mesurer l'absorbance de différentes solutions préparées avec des proportions variables de cuivre (II) et d'éthylènediamine. Par analyse du graphe donnant l'absorbance en fonction du rapport molaire X (ligand/métal central), on peut trouver la valeur de n : l'absorbance est maximale quand les ions cuivre (II) et l'éthylènediamine sont dans les proportions stoechiométriques pour l'obtention du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]^{2+}$.

On utilise pour cette manipulation une solution S_1 d'éthylènediamine à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution S_2 de nitrate de cuivre à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Solution S_1 V(en) en mL	20,0	16,0	15,0	14,0	13,0	12,5	12,0	10,0	8,00
Solution S_2 V(Cu) en mL	0	4,00	5,00	6,00	7,00	7,50	8,0	10,0	12,0
Absorbance mesurée	0	0,126	0,166	0,185	0,206	0,192	0,168	0,105	0,072

C.3.14. Donner l'équation de la réaction de formation de l'ion complexe en solution.

C.3.15. Tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de X, rapport molaire ($X = \frac{n_{\text{en}}}{n_{\text{Cu}}}$), en complétant le tableau avec les valeur de X pour chaque solution.

C.3.16. Indiquer alors le nombre de ligands n dans le complexe $[\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}]^{2+}$. Conclure.

D En chimie organique

D.1 Présentation

Le cuivre est peu utilisé en chimie organique. On le retrouve plutôt en chimie industrielle en tant que catalyseur solide pour des procédés complexes (synthèse de monomères, précurseurs de polymères, etc). L'usage le plus fréquent du cuivre en synthèse est sous forme de dérivés organométalliques : les organocuprates lithiés.

Ces composés sont obtenus à partir des dérivés organolithiens. On peut, concrètement, envisager le traitement du (E)-1-chloro-prop-1-ène par le lithium dans l'éther pour obtenir le dérivé organolithien correspondant à la métallation de l'atome de chlore, puis traiter ce composé par l'iodure de cuivre (I) pour former le di-((E)-prop-1-ényl)cuprate de lithium.

D.1.1. Écrire les bilans correspondant à ces deux transformations.

D.1.2. Quels doivent être les caractéristiques de l'éther diéthylique utilisé ? Justifier.

L'organocuprate lithié obtenu est mis à réagir avec le 1-iodooctane dans le HMPA (hexaméthylphosphoramide). Le rendement obtenu est de 90%.

D.1.3. Nommer le produit obtenu à l'issue de cette réaction.

D.1.4. Comment se nomme une telle réaction ?

D.1.5. Écrire son mécanisme (l'organocuprate réagit à la manière d'un organomagnésien).

D.2 Étude d'un exemple simple

Ces composés offrent une réactivité originale par rapport aux autres dérivés organométalliques, dans la mesure où ils peuvent porter un résidu vinylique, comme dans l'exemple précédent. Leur réactivité nucléophile sur les dérivés halogénés est très bonne, ainsi que leur sélectivité. Pour illustrer cette dernière, nous allons considérer la réaction simple entre le diméthylecuprate de lithium et l'acroléine (propenal).

Le produit obtenu présente, en RMN du proton, un singulet vers 9,8ppm en RMN, deux multiplets à 2,4ppm et 1,6ppm et un triplet à 0,9ppm. Son spectre Infra-Rouge montre une bande intense vers 1740cm^{-1} .

D.2.1. Rappeler succinctement (5 lignes) le principe de la RMN du proton.

D.2.2. Rappeler succinctement (5 lignes) le principe de la spectroscopie Infra-Rouge.

D.2.3. Interpréter les données RMN du proton et conclure quant à la nature du produit obtenu.

D.2.4. Confirmer ce résultat par les données Infra-Rouge.

La même réaction menée avec le méthyllithium conduit au but-3-én-2-ol. Avec le bromure de méthylmagnésium, on obtient un mélange environ 1 : 1 des deux isomères de configuration.

D.2.5. Quelles différences majeures aura-t-on en spectroscopie RMN du proton et Infra-Rouge entre le but-3-én-2-ol et le produit issu de la réaction de l'organocuprate lithié ?

D.2.6. Que peut-on en conclure au sujet de la sélectivité des organocuprates lithiés comparée à celle des dérivés lithiés ?

D.3 Justification à l'aide de la méthode de Hückel

Pour justifier le résultat expérimental précédent, nous étudions les orbitales frontières du substrat commun, l'acroléine. Le modèle obtenu pourra être élargi à d'autres cas plus complexes. Cette partie est développée en annexe.

D.3.1. Déterminer le déterminant séculaire des orbitales Π de l'acroléine par la méthode de Hückel simple. L'écrire en choisissant la notation $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ où α est l'intégrale coulombienne H_{ii} et β l'intégrale de résonance H_{ij} .

D.3.2. En déduire les énergies des orbitales Π de l'acroléine.

D.3.3. Identifier les orbitales frontières.

D.3.4. Avec quelle orbitale moléculaire l'acroléine va-t-elle réagir en présence d'un dérivé organométallique ?

D.3.5. Déterminer les coefficients orbitales des atomes dans cette orbitale.

D.3.6. En déduire le produit sous contrôle orbitalaire.

D.3.7. Déterminer les charges des atomes dans cette orbitale.

D.3.8. En déduire le produit obtenu sous contrôle de charge.

D.3.9. Conclusion : les organocuprates lithiés réagissent-ils sous contrôle orbitalaire ou sous contrôle de charge ?

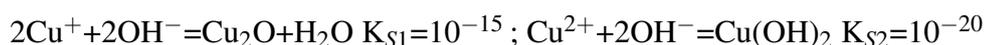
Annexe

Masses molaires (en g.mol⁻¹)

H	C	N	O	S	K	Cu	Ag
1,01	12,0	14,0	16,0	32	39,1	63,5	107,9

Potentils d'oxydoréduction par rapport à l'ESH et constantes d'équilibre

Couple	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ /Cu ⁺	Cu ⁺ /Cu	Ni ²⁺ /Ni	Ag ⁺ /Ag
E (V)	0,34	0,16	0,52	-0,25	0,80

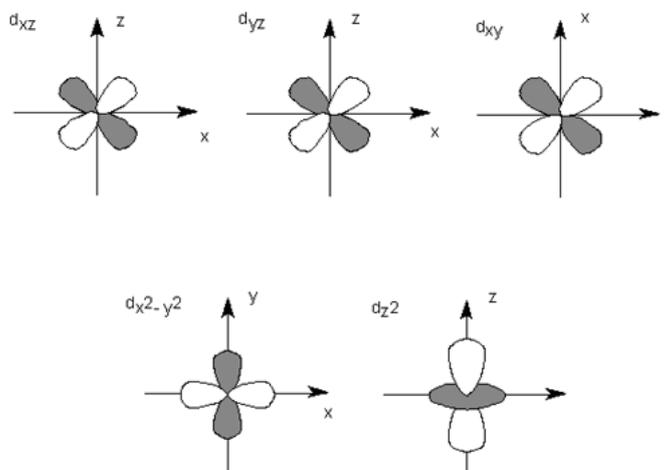


Données thermodynamiques à 298K

	O _{2(g)}	Cu _(s)	Cu ₂ O _(s)	Cu ₂ S _(s)	CuS _(s)	SO _{2(g)}
S°(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	205,2	33,2	93,1	120,9	66,5	248,2
Δ _r H° (kJ.mol ⁻¹)			-168,6	-79,5	-51,3	-296,8

T_{fus}(Cu)=1356K.

Orbitales d



Méthode de Hückel

Un système quantique est décrit par un hamiltonien H. Cet opérateur vérifie l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ où Ψ est une fonction d'onde associée au système, d'énergie E. Ces fonctions d'onde sont, dans le cas de systèmes moléculaires, des orbitales moléculaires dont il convient de déterminer la structure. On choisit d'abord de construire ces orbitales moléculaires à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques des atomes constituant la molécule.

Le calcul de la fonction d'onde étant complexe, Hückel a proposé des hypothèses simplificatrices qui permettent d'obtenir des résultats convenables rapidement. Ces hypothèses portent sur les valeurs du hamiltonien. Celui-ci est une matrice, ayant un nombre de lignes et de colonnes égal au nombre d'atomes constituant le système considéré.

Pour un système Π , les règles de construction du déterminant séculaire (écriture matricielle de $H\Psi - E\Psi = 0$) sont :

- $H_{ii}=\alpha$ si i est un atome de carbone
- $H_{ii}=\alpha + k\beta$ si i est un hétéroatome (k étant un paramètre traduisant la nouvelle énergie de l'électron de l'orbitale p_z)
- $H_{ij}=\beta$ si deux atomes de carbone adjacents
- $H_{ij}=h\beta$ si C et hétéroatome adjacents

Hückel a proposé les paramètres empiriques suivants :

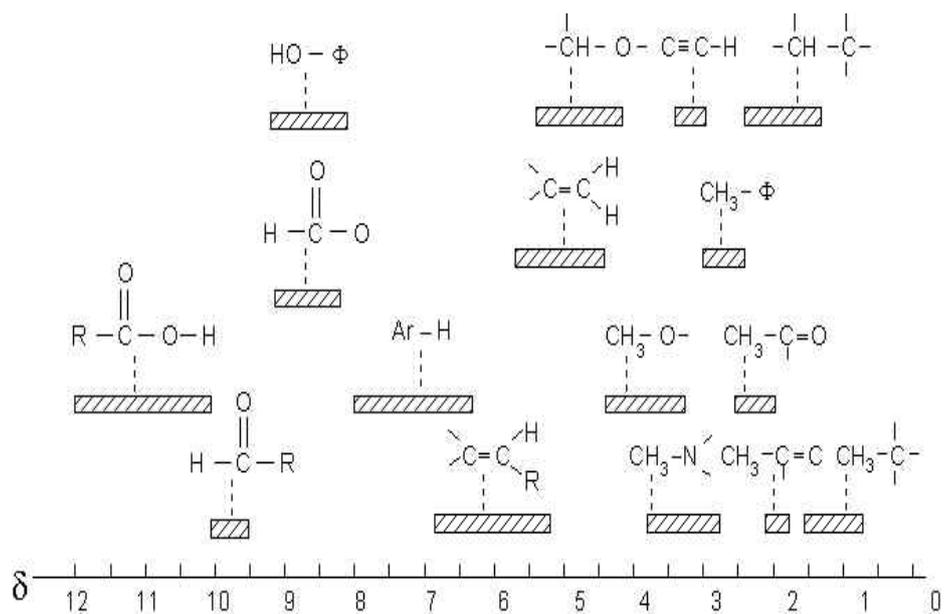
Paramètres de la méthode de Hückel	Intégrale coulombienne $\alpha_{Atome} = \alpha + k\beta$	Intégrale d'échange $\beta_{atome1-atome2} = h\beta$
Carbone	$\alpha_C = \alpha$	$\beta_{CC} = \beta$
Oxygène engageant 1 électron	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
Oxygène engageant 2 électrons	$\alpha_O = \alpha + 2\beta$	$\beta_{CO} = 0,8\beta$
Azote engageant 1 électron	$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{CN} = \beta$
Azote engageant 2 électrons	$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{CN} = 0,8\beta$

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption infrarouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	alcanes	2850-2960	forte
C-H	alcènes	3010-3100	moyenne
C-H	alcynes	3300	forte
C-C	alcanes	600-1500	faible
C=C	alcènes	1620-1680	forte à très faible
C≡C	alcynes	2100-2260	variable
C≡N	nitriles	2200-2300	variable
C-O	alcools, acides carboxyliques esters, éthers,	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques	1700-1725	forte
C=O	esters	1735-1750	variable
O-H	alcools libres	3590-3650	variable, fine
O-H	alcools liés	3200-3500	forte, large
O-H	acides carboxyliques liés	2500-3000	variable, large

Déplacements chimiques en RMN du proton (en ppm)



* *

*