

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2021

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé.

★ ★ ★

La chimie du cuivre

Table des matières

A. L'élément cuivre	2
B. Production	3
B.I Production à partir des sulfures – pyrométallurgie	3
B.II Hydrométallurgie et électro-extraction	5
C. Applications et utilisations	8
C.I Cinétique de dégradation du gaz sarin	8
C.II Utilisation du cuivre en synthèse organique	10
C.III Énergie renouvelable avec une céramique de cuivre	12

Le grand nombre d'applications du cuivre donne toute son importance à sa production et son recyclage. En effet, il est tour à tour utilisé en tant que bactéricide, supraconducteur, conducteur métallique, conducteur de chaleur, pour son aspect décoratif, dans la bijouterie, etc. Ce sujet a pour but de s'intéresser à sa production à partir de minerai et à quelques applications de cet élément.

A. L'élément cuivre

1. Donner les règles permettant d'obtenir la configuration électronique d'un élément.
2. Donner la configuration électronique complète du cuivre en respectant scrupuleusement ces règles.
3. Donner la configuration électronique obtenue expérimentalement. Indiquer si le cuivre respecte toutes les lois présentées ci-dessus et commenter.

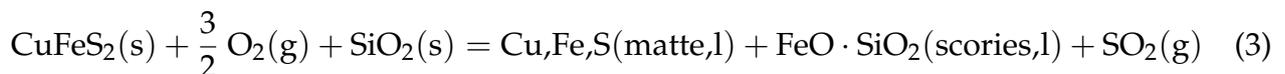
B. Production

Le cuivre métallique peut essentiellement être obtenu à partir de sulfures ou d'oxydes. Les deux voies sont en compétition et utilisées en fonction des gisements et conditions d'exploitation.

B.I Production à partir des sulfures – pyrométallurgie

La voie majoritaire de production part des sulfures. Il y a essentiellement deux étapes : une première étape au cours de laquelle les sulfures sont réduits pour obtenir du cuivre pur à environ 99 % et une deuxième étape au cours de laquelle on fait un raffinage électrolytique pour augmenter la pureté du cuivre à environ 99,99 %.

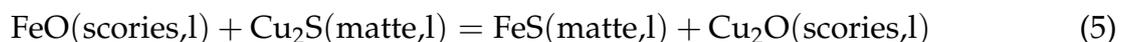
Première étape et réduction des sulfures Le minerai initial contient généralement un mélange de sulfure de fer et de cuivre. Il faut donc commencer par éliminer un maximum de fer pour éviter des réactions parasites par la suite. Cette étape est appelée fusion primaire ou *matte smelting*. Elle permet d'obtenir d'une part un mélange liquide enrichi en cuivre appelé *matte* et d'autre part des scories liquides enrichies en silicates de fer et du dioxyde de soufre. La réaction globale est donnée équation (3).



L'oxydation doit être contrôlée pour éviter la production d'oxyde de cuivre (I) qui est soluble dans la phase de scories et entraînerait donc la perte de cuivre dans la phase de *matte* ainsi que la suroxydation du fer en magnétite.

4. Écrire la réaction d'oxydation du sulfure de cuivre (I) pour former l'oxyde de cuivre (I) et du dioxyde de soufre.

Il peut également y avoir échange entre le fer et le cuivre dans les deux phases selon l'équation (5).



5. Expliquer l'intérêt d'ajouter de la silice dans le milieu à l'aide d'arguments thermodynamiques – bien que cela diminue la séparation entre les deux phases liquides et demande plus d'énergie.

Roghani a étudié la teneur en cuivre des deux phases liquides en fonction de la pression partielle en dioxyde de soufre (figure 1).

6. Proposer un intervalle de teneur en cuivre pour la *matte* qui soit cohérent avec les exigences d'un producteur de cuivre. Justifier le choix de cet intervalle.

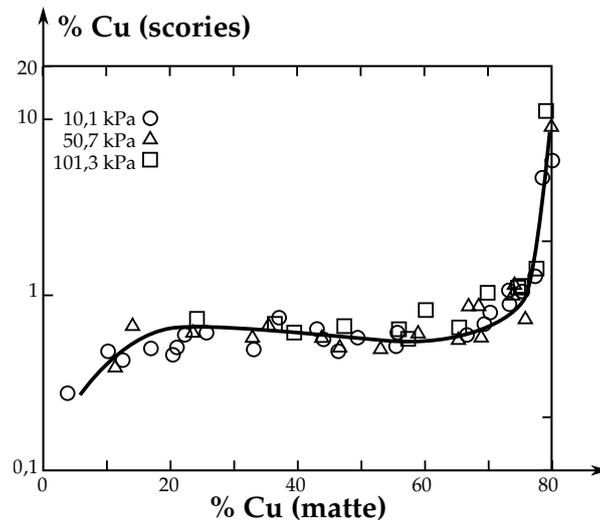


Figure 1 – Teneur en cuivre des deux phases (scories et matte) en fonction de la pression partielle en dioxyde de soufre à trois pressions différentes. *Phase equilibrium and minor element distribution between FeO_x - SiO_2 - MgO based slag and Cu_2S - FeS matte at 1573 K under high partial pressure of SO_2* . G. Roghani et coll., *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31B, 705.

La matte subit ensuite une deuxième étape de réduction similaire à la fusion primaire qui permet d'obtenir des plaques de cuivre où la teneur est comprise entre 98,5 et 99,5 %. Les impuretés majoritaires sont du fer, du nickel, de l'arsenic et de l'argent.

Deuxième étape et raffinage électrolytique Cette teneur est insuffisante pour les applications les plus courantes, la pureté est donc augmentée grâce à une étape de raffinage électrolytique. Les plaques de cuivre impur sont coulées sous forme d'anodes puis déposées dans un bain électrolytique qui contient essentiellement de l'acide sulfurique et du cuivre dissous à une teneur d'environ $45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le cuivre électrolysé est récupéré sur une cathode – en cuivre pur ou une plaque en acier. La teneur en cuivre ainsi obtenue est de l'ordre de 99,998 %. La tension appliquée lors de l'électrolyse est de l'ordre de 330 mV.

7. Calculer la valeur du potentiel de la solution à courant nul et à 25 °C. Justifier.
8. Sachant que le couple Cu^{2+}/Cu est rapide, tracer la courbe intensité-potential pour ce couple.
9. Indiquer les réactions ayant lieu pour la branche anodique et la branche cathodique de la courbe.
10. Justifier l'allure de la courbe à proximité de $i = 0$ et pour des potentiels éloignés du potentiel d'équilibre.
11. Donner l'équation bilan de la réaction de purification.
12. Indiquer la tension minimale à appliquer pour que la réaction ait lieu.
13. À l'aide des potentiels standard fournis en annexe (tableau 4), indiquer quelle(s) impureté(s) se déposent à la cathode. Justifier le raisonnement.
14. De même, indiquer quelles sont les impuretés qui passent dans le bain électrolytique.
15. Indiquer si les espèces déposées à la cathode peuvent poser problème ou non pour l'utilisation du cuivre ainsi purifié.

B.II Hydrométallurgie et électro-extraction

Pour les oxydes de cuivre, il est généralement possible de dissoudre le cuivre en milieu acide (lixiviation) pour le faire passer en solution avant de le réduire en solution (électro-extraction).

Lixiviation Les minerais de cuivre sont souvent des mélanges d'oxydes et de sulfures qui contiennent également beaucoup de fer. Pour s'assurer de la dissolution en présence d'acide sulfurique, il faut regarder le diagramme potentiel-pH associé au système Cu-Fe-S-H₂O (figure 2).

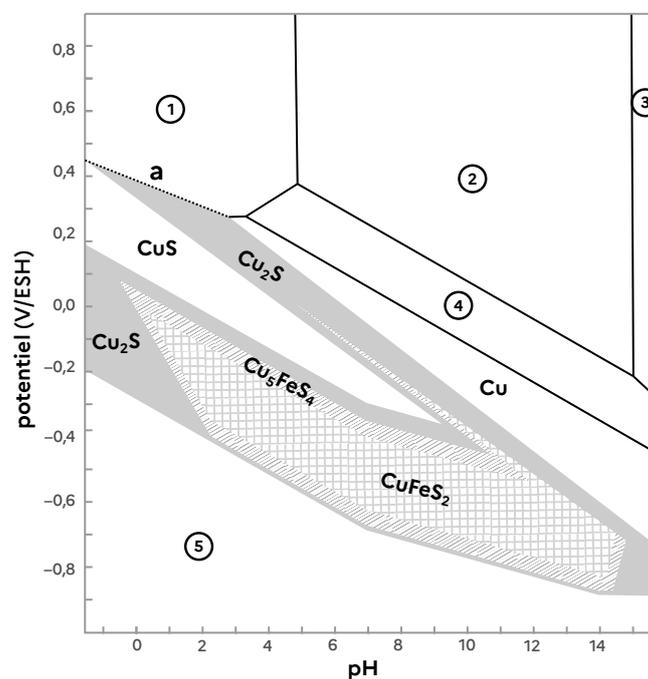


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH simplifié (avec uniquement les espèces prédominantes ou existantes du cuivre) pour une concentration totale en fer et soufre de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en cuivre à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. *Direct Leaching of Sulfides : Chemistry and Applications* E. Peters, *Metallurgical Transactions B*, **1976**, 78, 505

16. Donner les degrés d'oxydations du cuivre pour les espèces suivantes : CuO_2^{2-} , CuO , Cu_2O , Cu , Cu^{2+} .
17. Indiquer la correspondance entre les zones 1 à 5 sur la figure 2 et la prédominance ou l'existence des espèces suivantes : CuO_2^{2-} , CuO , Cu_2O , Cu , Cu^{2+} . Justifier.
18. Donner l'équation bilan correspondant à la droite « a » sur la figure 2 séparant le domaine (1) avec le domaine d'existence de Cu_2S sachant qu'à ce pH, l'autre espèce stable en solution pour le soufre est l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- .
19. Calculer la pente de cette droite en fonction du pH.

Extraction Une fois le cuivre dissous dans le lixiviat, il faut l'extraire de la solution qui contient de nombreuses impuretés. Le procédé utilisé est une extraction par solvant en deux étapes :

- une première étape où le cuivre est extrait du lixiviat par complexation dans une phase organique;
 - une deuxième étape où le cuivre est relargué dans une phase aqueuse pauvre en cuivre.
- L'équation bilan de la réaction de complexation entre le cuivre et une aldoxime est donnée figure 3.

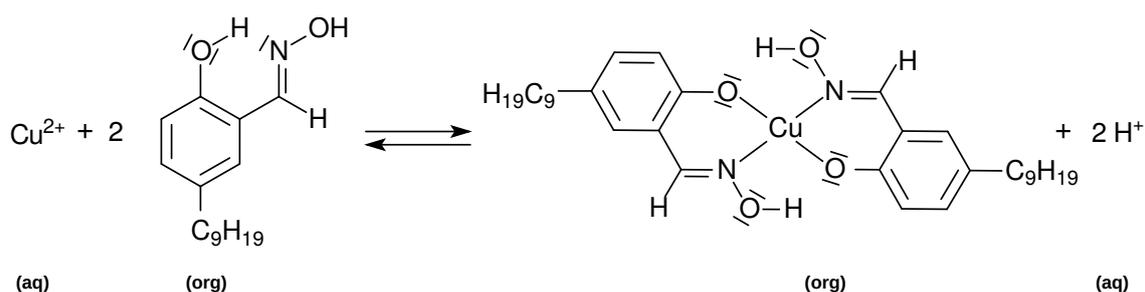


Figure 3 – Équation bilan de la réaction utilisée pour extraire le cuivre du lixiviat. L'agent complexant est une aldoxime.

20. Donner un ordre de grandeur du pK_a pour le couple phénol/phénolate de l'aldoxime représentée figure 3.
21. Donner le nombre de coordination du cuivre et les géométries possibles autour de l'ion central.
22. Indiquer les angles X-Cu-Y attendus entre les atomes pour les différentes géométries possibles.
23. Donner le nom de la théorie utilisée pour déterminer les géométries autour des atomes.
24. Justifier la grande stabilité des deux conformères de l'aldoxime (sous forme complexée et non complexée) représentés figure 3.
25. Indiquer quelle condition doit satisfaire le pH pour extraire le cuivre du lixiviat lors de la première étape.
26. De même, indiquer quelle condition doit satisfaire le pH pour extraire le cuivre de la phase organique lors de la deuxième étape.

Dans les conditions opératoires réelles pour chacune des deux étapes d'extraction, les courbes d'équilibre entre le cuivre dissous en phase aqueuse et organique ont été déterminées expérimentalement (figure 4).

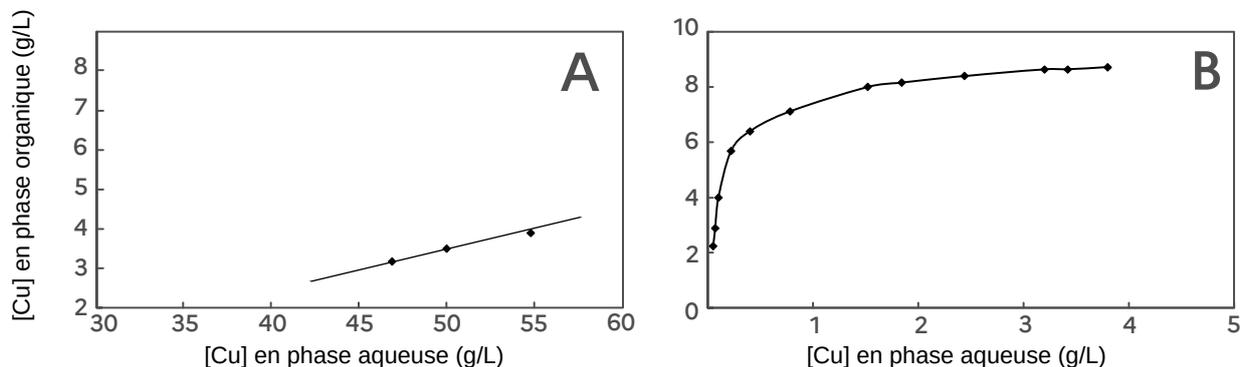


Figure 4 – Courbe de distribution du cuivre entre la phase aqueuse et organique lors des deux étapes d'extraction du cuivre.

27. Indiquer à quelle étape de l'extraction correspondent chacune des courbes A et B de la figure 4. Justifier.

Électro-extraction Une fois le cuivre extrait en solution aqueuse, il est possible de faire une électrolyse ou électro-extraction. À la différence du raffinage électrolytique, les couples impliqués à l'anode et à la cathode sont différents. L'électrolyte aqueux contient principalement du sulfate de cuivre ainsi que de l'acide sulfurique et chlorhydrique. Il contient également des impuretés résiduelles comme du sulfate de fer(III) ou du manganèse(II).

28. Donner l'équation bilan de la réaction d'électrolyse lors de l'électro-extraction.
29. Calculer l'intensité minimale nécessaire pour pouvoir déposer une tonne de cuivre par heure.
30. En déduire l'énergie minimale nécessaire pour produire 1 tonne de cuivre dans ces conditions en kWh.

En pratique, l'ordre de grandeur constaté est 2000 kWh par tonne de cuivre. Les surtensions anodiques et cathodiques valent respectivement 0,5 V et 0,1 V en valeur absolue. La tension U aux bornes de l'électrolyseur est elle de l'ordre de 2 V.

31. Calculer la différence de potentiel à appliquer n'étant liée ni à des contraintes thermodynamiques ni à la cinétique électrochimique.
32. Expliquer à quoi est due cette différence de potentiel.
33. À l'aide des données industrielles données dans le paragraphe ci-dessus et de la question 30 estimer le rendement faradique de l'électrolyse.

C. Applications et utilisations

C.I Cinétique de dégradation du gaz sarin

Le cuivre est utilisé dans les canalisations, en milieu hospitalier et dans la bouillie bordelaise en tant qu'excellent fongicide et bactéricide. Il est également capable de catalyser activement certaines réactions. R. L. Gustafson et A. E. Martell ont ainsi étudié en détail la dégradation du sarin (représenté figure 5) – un gaz de combat très toxique pour l'environnement – dissous en milieu aqueux et en présence d'ions cuivres complexés par différents ligands.

Dans toute la suite, lorsque nécessaire le gaz sarin sera abrégé GB – en référence à sa désignation par l'OTAN. Ainsi, sa concentration pourra être notée [GB].

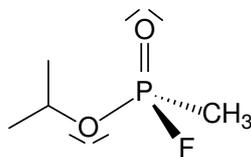


Figure 5 – Représentation de l'un des énantiomères du gaz sarin.

34. Rappeler les règles utilisées pour déterminer la configuration *R* ou *S* d'un centre asymétrique.
35. Donner la configuration *R* ou *S* de l'atome de phosphore asymétrique pour l'isomère représenté figure 5.

Dans l'expérience, le sarin est placé dans un volume initial de solution connu à pH et température fixés, en présence ou non de catalyseur. Lorsque le sarin s'hydrolyse dans les conditions opératoires utilisées, il libère des protons selon la réaction donnée figure 6.

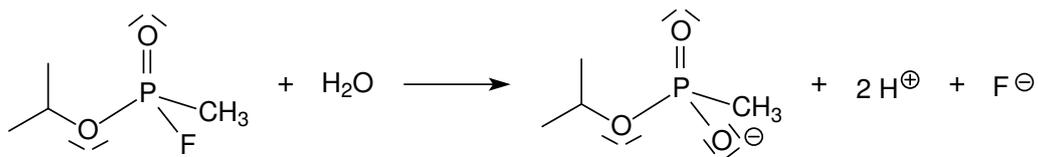


Figure 6 – Réaction d'hydrolyse du sarin.

Il est alors possible de suivre la cinétique en faisant des ajouts d'hydroxyde de sodium *de manière à garder le pH constant*. En mesurant le volume de base $V(t)$ ajouté en fonction du temps de manière à garder le pH constant, il est alors possible de remonter à la *concentration en protons libérés par hydrolyse* $[H^+](t)$. La réaction de décomposition suit à priori un ordre 1 par rapport au gaz sarin et est suivie jusqu'à hydrolyse complète. Le volume de base ajouté en fin de réaction est noté V_∞ . La concentration initiale en sarin sera notée $[GB]_0$.

36. Donner la loi de vitesse pour la réaction d'hydrolyse du sarin dans les conditions de l'expérience en fonction de la constante de vitesse apparente et de la concentration en sarin.
37. Donner la relation entre la concentration en proton libérés $[H^+](t)$, la concentration en sarin dans le milieu $[GB](t)$ et la concentration initiale en gaz sarin $[GB]_0$.

38. En déduire l'expression de l'équation différentielle vérifiée par la concentration de protons libérés $[H^+](t)$ en fonction de la constante de vitesse apparente k_{app} et de la concentration initiale en gaz sarin $[GB]_0$.
39. Donner la solution de cette équation différentielle après avoir précisé les conditions initiales.

Les auteurs ont commencé par tracer la grandeur $\ln\left(\frac{V_\infty}{V_\infty - V}\right)$ en fonction du temps et ont montré qu'ils obtenaient une droite dans la presque totalité des cas.

40. Montrer que ces résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport au sarin et faire le lien entre l'équation de la droite et les grandeurs cinétiques.

Une fois l'ordre 1 établi, les auteurs se sont contentés de mesurer le temps de demi-réaction.

41. Donner le lien entre le temps de demi-réaction et la constante de vitesse k_{app} .
42. Rappeler le nom et l'expression de la loi donnant l'évolution de la constante de vitesse avec la température. Nommer et définir tous les termes introduits.

En pratique, la constante de vitesse correspond à la superposition d'un ensemble de processus cinétiques possibles. La constante apparente peut alors s'écrire :

$$k_{app} = k_1 [CuL^{2+}] [OH^-] + k_2 [Cu(OH)L^+] + k_3 [Cu(OH)L^+] [OH^-] + k_4 [Cu(OH)_2L] + k_5 [Cu^{2+}] [OH^-] + k_6 [OH^-] + k_7 \quad (27)$$

La constante de vitesse k_6 a pu être mesurée à différentes températures, les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Température (°C)	0,3	25,0	42,5
k_6 (s ⁻¹)	4,67	23,7	63,7

Tableau 1 – Mesure de k_6 à différentes températures.

43. Calculer l'énergie d'activation pour la grandeur k_6 .

C.II Utilisation du cuivre en synthèse organique

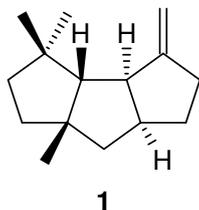


Figure 7 – Structure du $\Delta^{9(12)}$ -capnellène.

Les capnellènes forment une famille de molécules qui peuvent être utilisées comme agents anti-tumoraux ou anti-inflammatoires. Ils sont issus de coraux marins. L. A. Paquette a réussi à effectuer la synthèse du $\Delta^{9(12)}$ -capnellène en 1984 (molécule 1 figure 7).

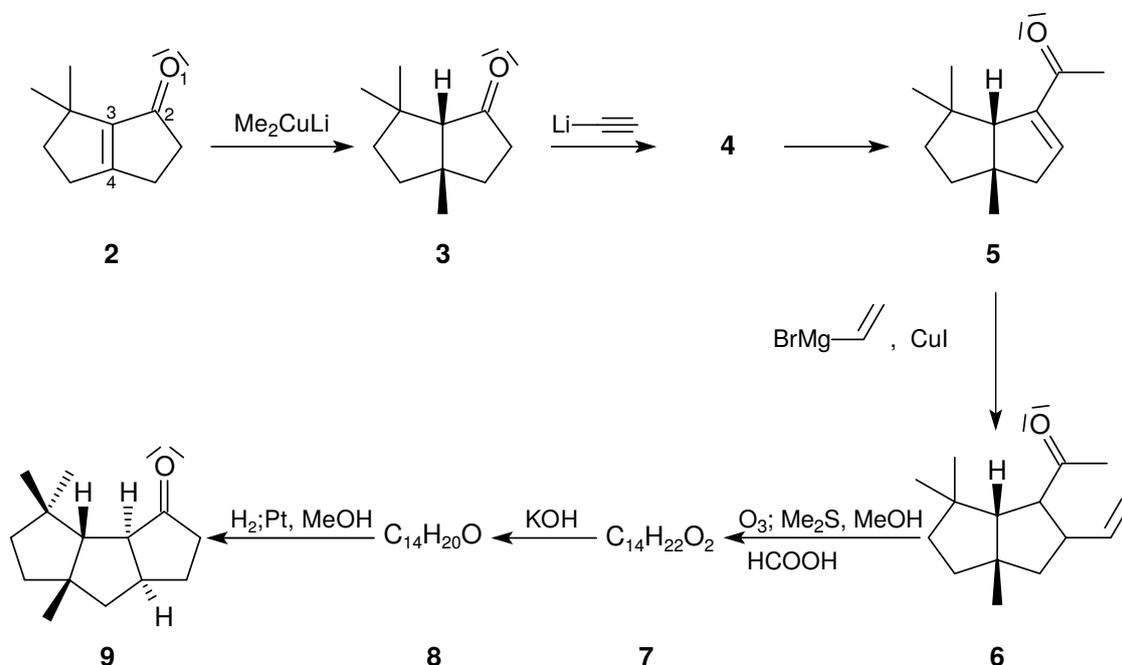


Figure 8 – Schéma de synthèse du capnellène.

La première étape pour passer de 2 à 3 consiste à utiliser un organocuprate – composé ayant une réactivité analogue à celle d'un organomagnésien ou un organolithien. Il est possible d'effectuer l'addition en position 2 ou en position 4 de la fonction ènone (cf numérotation de la molécule 2 de la figure 8). Pour cette réaction, la position de l'addition peut être dictée soit par la force de l'interaction électrostatique (contrôle de charge), soit par l'interaction prépondérante entre les orbitales (contrôle orbitalaire). Un calcul simplifié permet d'avoir une expression des orbitales moléculaires et de la charge partielle de chacun des atomes. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

44. Indiquer si la molécule 2 réagira en tant que nucléophile ou en tant qu'électrophile.
45. Donner le numéro de la dernière orbitale occupée (HO/HOMO) et de la première orbitale vacante (BV/LUMO). Justifier.
46. Si le contrôle est orbitalaire, déduire des deux questions précédentes quel sera le site d'attaque préférentiel et le donner. Justifier.

Orbitale n°	39	41	42	43
Énergie (eV)	-10,85	-7,17	6,34	10,57
c_{O_1}	0,456	-0,385	-0,526	0,431
c_{C_2}	0,412	-0,140	0,477	-0,614
c_{C_3}	0,141	0,524	0,390	0,626
c_{C_4}	0,105	0,520	-0,613	-0,416
Atome	O ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Charge	-0,24	0,18	-0,05	0,02

Tableau 2 – Résultats donnés par un calcul de mécanique quantique (type Hartree-Fock, base STO-3G, tous les électrons sont explicitement pris en compte). Les orbitales sont numérotées en commençant par l'orbitale la plus basse occupée. Les coefficients c_i indiquent le poids des orbitales atomiques de l'atome i (voir le composé **2**, figure 8) pour chacune des orbitales moléculaires.

47. Vu les résultats expérimentaux, indiquer si la réaction est sous contrôle orbitalaire ou contrôle de charge. Justifier.
48. Donner la structure du composé **4** de la figure 8.
49. Proposer une structure pour un intermédiaire formé entre les composés **5** et **6**. Indiquer le rôle de l'iodure de cuivre pour aboutir au composé **6**.
50. Donner la structure du composé **7**.
51. Donner la structure du composé tricyclique **8** et proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **7** à **8**.

Les auteurs ont publié le spectre RMN de la molécule **8** (tableau 3). Ils ont également effectué le spectre infra-rouge et ont mesuré des pics aux positions suivantes (en cm^{-1}) : $\sigma = 3047, 2920, 1712, 1442, 1388, 1214, 1140, 852, 763, 706 \text{ cm}^{-1}$.

δ (ppm)	multiplicité	intégration
0,88	s	3H
0,89	s	3H
1,00	s	3H
1,02-1,90	m	7H
2,57	d	1H
3,37	m	1H
5,98	d ($J = 6 \text{ Hz}$)	1H
7,77	dd ($J = 6 \text{ Hz}$)	1H

Tableau 3 – Spectre RMN du composé **8**.

52. Proposer une attribution, en justifiant, pour un maximum de signaux du spectre RMN ^1H du composé **8**.
53. Attribuer les signaux infra-rouge au dessus de 1500 cm^{-1} .
54. Donner le nom de la réaction permettant de passer de **8** à **9**.
55. Proposer un réactif pour passer du composé **9** au capnallène. Donner le nom de la réaction utilisée.

C.III Énergie renouvelable avec une céramique de cuivre

Il est possible d'utiliser le matériau Cu_2SnS_3 pour produire de l'énergie renouvelable. Cette céramique possède des propriétés thermoélectriques qui permettent de faire de la conversion entre énergie électrique et chaleur. Il y a trois allotropes possibles pour ce matériau. En 2016, Shen et coll. ont montré qu'en dopant le matériau avec du zinc, il est possible de favoriser une phase de symétrie élevée (cubique) par rapport aux deux autres (monoclinique et quadratique). L'augmentation de la symétrie améliore les propriétés thermoélectriques et donc le potentiel de ces matériaux dans la production d'énergie renouvelable.

56. Donner la définition d'allotropes.

La phase cubique correspond à une maille pour laquelle le réseau des atomes de soufre a une structure cubique à face centrée et les atomes de cuivre et d'étain sont répartis aléatoirement dans la moitié des sites tétraédriques de manière à respecter la stœchiométrie globale du composé. La structure globale est analogue à celle du diamant.

57. Représenter le réseau des atomes de soufre.

58. Donner le nombre d'atomes de soufre inclus dans la maille. En déduire le nombre moyen d'atome de cuivre et de zinc dans la maille.

59. Calculer la masse volumique de la structure cubique sachant que le paramètre de maille vaut $a = 543 \text{ pm}$.

60. Comparer cette valeur à celle de la structure quadratique pour laquelle $a = 541 \text{ pm}$, $b = 541 \text{ pm}$, $c = 1082 \text{ pm}$ et qui a une masse par maille deux fois plus grande que celle de la maille cubique étudiée précédemment.

Données

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{S}) = 32,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{Sn}) = 118,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $Z(\text{H}) = 1; Z(\text{C}) = 6; Z(\text{O}) = 8; Z(\text{Cu}) = 29$
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Couple	Fe^{2+}/Fe	Ni^{2+}/Ni	HAsO_2/As	Cu^{2+}/Cu	
$E^\circ \text{ (V/ESH)}$	-0,440	-0,250	0,25	0,337	
Couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Ag^+/Ag	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	Cl_2/Cl^-
$E^\circ \text{ (V/ESH)}$	0,771	0,800	1,23	1,33	1,36

Tableau 4 – Potentiels standard de quelques couples à 25 °C.

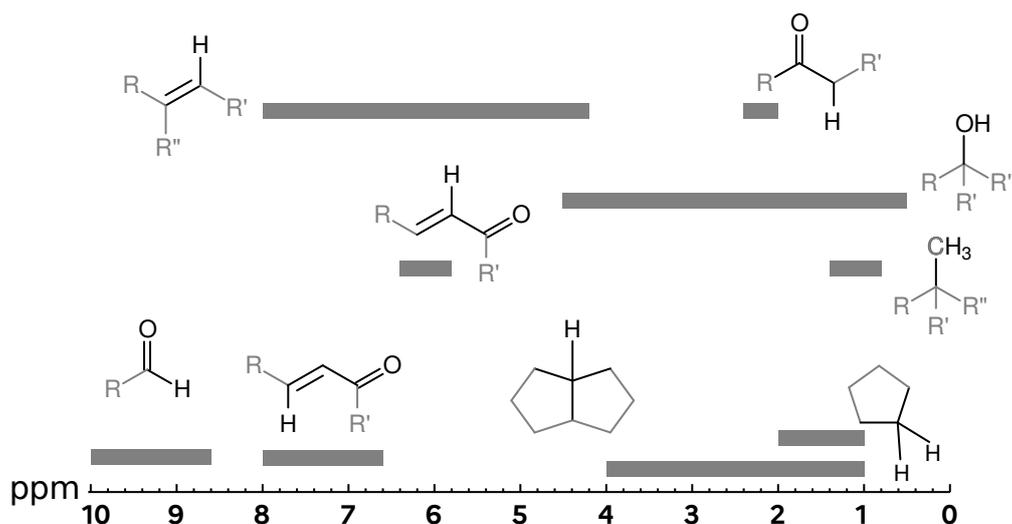


Figure 9 – Table de déplacement chimiques caractéristiques en RMN du proton. Les valeurs sont données en ppm.

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C–H	alcane	2850-2960	forte
C–H	alcènes	3010-3100	moyenne
C–H	alcynes	3300	forte
C–C	alcane	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, esters, éthers, ac. carbo.	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques (ac. carbo.)	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

Tableau 5 – Fréquences d'absorption Infra-Rouge (pour des composés non aromatiques).