

PROBLEME DE CHIMIE**ELABORATION ET USAGES DU CUIVRE****PREAMBULE**

Ce problème traite de la préparation du cuivre. Ce métal présente un ensemble de propriétés qui en font un matériau largement utilisé pour toute une série d'applications technologiques. Les questions qui suivent balayent largement la chimie de son élaboration, en tentant de vérifier, à chaque fois, les connaissances de base du candidat. Celui-ci devra répondre de façon claire et concise, en argumentant, si nécessaire, le plus simplement possible. Un effort de présentation est instamment demandé. Chaque question possède un numéro d'ordre qui sera rappelé dans la copie. La réponse correspondante sera mise en valeur par tout moyen au choix du candidat (soulignage, surlignage, encadrement...)

Toutes les données numériques nécessaires à la résolution du problème figurent en **Annexes 1, 2, 3**.

I - LE CUIVRE METALLIQUE

On produit dans le monde, à l'heure actuelle, environ 15 millions de tonnes de cuivre métallique par an.

Q1 : Citez deux usages techniques de ce métal.

Q2 : Seuls deux autres métaux sont produits en plus grande quantité. Quels sont-ils à votre avis ? Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.

Q3 : Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?

Q4 : En utilisant les valeurs du paramètre de maille a_{Cu} et de la masse molaire atomique fournies en annexe, déterminer la masse volumique de ce métal.

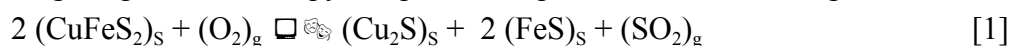
II - LES MINERAIS DE CUIVRE**II-1 Présentation et nombres d'oxydation**

Les minerais de cuivre sont nombreux. Ce sont parfois des composés simples, surtout sulfurés, parfois oxydés, tels Cu_2S , CuS , Cu_2O , CuO . Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopirite CuFeS_2 ou la malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent, est sous forme d'anion sulfure S^{2-} .

Q5 : Quels sont les nombres d'oxydation du cuivre dans chacun de ces 6 composés ?

Q6 : Pour lequel d'entre eux une ambiguïté apparaît-elle ?

Le grillage de la chalcopirite, première opération de la métallurgie du cuivre, s'écrit



Cette équation-bilan permet de lever l'ambiguïté précédente.

Q7 : Précisez les nombres d'oxydation de Cu et Fe dans la chalcopryrite.

Q8 : Quel est, dans cette équation, l'élément qui s'oxyde ? Quel est celui qui se réduit ?

II-2 Structure cristalline de la cuprite

L'un des minerais oxydés, la cuprite Cu_2O , possède une structure cristalline particulièrement simple, décrite par un système cubique centré d'ions oxyde O^{2-} , dans lequel les cations cuivre occupent la moitié des centres des demi-diagonales du cube. La **Figure 1 de l'Annexe 3** présente la projection de la maille sur une face du cube. Chaque ion est représenté avec sa (ses) cote(s) selon direction de projection. On appelle $a_{\text{Cu}_2\text{O}}$ la longueur de l'arête de la maille.

Q9 : Calculer la plus courte distance O – O dans Cu_2O . En déduire si cette structure est compacte.

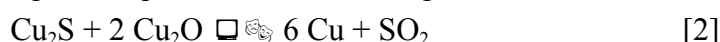
Q10 : Calculer sa compacité.

Q11 : Combien chaque ion oxyde a-t-il de plus proches voisins cuivre ? Quelle figure géométrique dessinent ces derniers ?

III- LA VOIE PYROMETALLURGIQUE D'ELABORATION DU CUIVRE

III-1 Aspect thermodynamique

Une des réactions chimiques simplifiée conduisant à la formation du cuivre au cours de la dernier étape du procédé peut être schématisée par:



Dans une série d'expériences de laboratoire, on peut observer que le mélange intime de cuivre métallique, de son oxyde Cu_2O solide et de son sulfure Cu_2S également solide produit une pression déterminée de dioxyde de soufre pour chaque température de maintien isotherme.

Q12 : Déduire de cette observation la variance de l'équilibre décrit par l'équation-bilan [2].

Le **Tableau 1 de l'Annexe 2** fournit quelques valeurs expérimentales de la pression de dioxyde de soufre relevées au cours de ces expériences.

Q13 : Déduire de ce tableau le sens endothermique de la réaction [2].

Q14 : Effectuer la transformée linéaire convenable et calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ associées à cette réaction.

Q15 : Dans le terme $\Delta_r S^\circ$, quel est le constituant qui contribue pour la plus petite part ? - pour la plus grande part ? Justifiez vos réponses.

III-2 Température de travail

Le bon sens prévoit, et l'expérience montre, que la formation du cuivre métallique par la réaction [2] est rapide au-dessus de 733°C .

Q16: Pourquoi ?

Dans la réalité industrielle, on travaille au-dessus de 1083°C . La vitesse est, bien sûr, plus élevée mais une raison technique impose ce choix.

Q17: Quelle est-elle ?

IV-LA VOIE HYDROMIETALLURGIQUE D'ELABORATION DU CUIVRE

Les procédés d'élaboration empruntant la voie hydrométallurgique concernent les minerais oxydés. Ils présentent principalement :

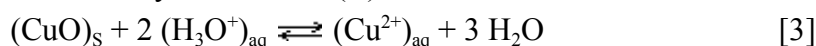
- une étape de *lixiviation acide*, consistant en une attaque du minerai par l'acide sulfurique concentré,
- une étape d'*extraction liquide-liquide* conduisant à l'enrichissement en cations Cu^{2+} de la solution de sulfate de cuivre (II) ainsi obtenue,
- une étape d'*électrométallurgie* autorisant la cristallisation du cuivre sur une électrode sous l'effet d'une tension électrique appliquée.

IV-1 L'étape de lixiviation

Les questions qui suivent seront traitées en s'aidant du diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre, tracé pour une concentration des espèces dissoutes prédominantes (sauf celle de l'ion hydronium) de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (**Figure2 de l'Annexe 3**).

Cas de CuO :

La réaction de l'oxyde de cuivre (II) avec la solution acide se schématise par:



Q18 : Quelle est la constante d'équilibre de la réaction [3] ?

Q19 : Au-dessous de quel pH faut-il travailler pour obtenir une solution contenant 5 mol.L^{-1} de cuivre (II) dissous ?

Pour effectuer une série d'expériences de cinétique de lixiviation, on prépare une solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} .

Q20 : Calculer son pH en ne considérant que la réaction prépondérante.

Dans 1 L de cette solution, maintenue à 25°C , on ajoute 89,3 mg de CuO pulvérulent. Les particules d'oxyde sont sphériques et soigneusement tamisées à un rayon initial r_0 de $10 \mu\text{m}$.

On agite énergiquement la suspension de façon continue et on observe, avec un granulomètre laser, l'évolution, au cours de la dissolution, de ce rayon qu'on notera r . Le **Tableau 2 de l'Annexe 2** résume les observations.

Q21 : Justifiez le fait qu'il est raisonnable d'admettre que la concentration molaire de l'acide sulfurique reste constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Q22 : En supposant la dissolution de CuO limitée par l'étape réactionnelle interfaciale, irréversible et du premier ordre par rapport à la concentration molaire C en acide sulfurique, donner l'expression de la vitesse molaire spécifique (rapportée à l'unité d'aire du solide) de disparition de CuO. On appellera k la constante de vitesse correspondante.

Q23 : Rapporter cette vitesse à une particule puis exprimer l'équation différentielle d'évolution dans le temps du rayon r des particules.

Q24 : Intégrer et donner la loi cinétique $r = f(t)$.

Q25 : Dédurre des valeurs numériques du **Tableau 2** la valeur de la constante de vitesse k .

Industriellement, on emploie généralement des solutions de lixiviation sulfurique notablement plus concentrées (10 à 15 mol.L^{-1}).

Q26 : Pourquoi n'est-il pas raisonnable de calculer leur pH ?

Cas de Cu_2O :

Q27 : Ecrire l'équation-bilan de la transformation subie par Cu_2O à pH = 0.

Q28 : De quel type de réaction s'agit-il ?

IV-2 L'étape d'extraction liquide-liquide

Dans la solution aqueuse, le cuivre est solvaté et se présente majoritairement sous forme de cation tétraaquocuivre (II).

Q29 : Quelle est la formule globale d'un tel ion ?

Q30 : Représenter sa formule développée plane.

L'étape d'extraction liquide-liquide consiste à extraire les cations cuivre (II) de la phase aqueuse par un solvant organique contenant de l'hydroxybenzophénoxime, composé dont la formule développée plane est donnée sur la **Figure 3 de l'Annexe 3**.

Q31 : Déterminer la formule brute correspondante.

Q32 : La formule développée proposée correspond, en fait, à trois isomères de position dont les structures sont très voisines. Quels sont ces trois isomères ?

Q33 : Positionner les doublets électroniques libres sur la formule de l'un de ces isomères.

Q34 : On observe que chacun de ces trois isomères est, en réalité, un mélange de deux stéréoisomères. De quel type de stéréo-isomérisation s'agit-il ?

Q35 : Schématiser les formules de deux stéréo-isomères.

Dans la phase organique, le cation cuivre (II) est complexé. Une des situations les plus probables serait qu'il accepte quatre doublets électroniques fournis par deux molécules d'hydroxyphénoxime.

Q36 : Imaginez la formule développée plane la plus réaliste du complexe $[(\text{hydroxyphénoxime})_2\text{Cu}]^{2+}$.

IV-3 L'étape électrométallurgique :

On réalise l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre à pH = 1 entre une anode de graphite et une cathode de cuivre. Dans cette configuration, l'anode est inerte et seule l'eau s'oxyde à son contact.

Q37 : Ecrire la demi-réaction intervenant sur chacune des électrodes.

Q38 : Quelle est la réaction globale ?

Q39 : Calculer son affinité thermodynamique et discuter son signe.

Q40 : Quelle masse de cuivre est susceptible de se déposer par jour dans une cellule d'électrolyse d'aire cathodique totale 5 m^2 parcourue par un courant de $4\,000 \text{ A}$?

Annexe 1 : Données numériques

Masses molaires atomiques: $H = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

$C = 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

$O = 16,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

$S = 32,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

$Cu = 63,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Masses volumiques : $CuO : \rho_{CuO} = 649,0 \text{ kg.m}^{-3}$

Températures de fusion : cuivre: $T_{Cu} = 1\,356 \text{ K}$

$Cu_2O : T_{Cu_2O} = 1\,517 \text{ K}$

$Cu_2S : T_{Cu_2S} = 1\,400 \text{ K}$

Paramètres de maille: cuivre: $a_{cu} = 361,5 \text{ pm}$

$Cu_2O : a_{Cu_2O} = 427,0 \text{ pm}$

Rayon ionique : ion oxyde $O^{2-} : r_o = 140 \text{ pm}$

Acidités de l'acide sulfurique pK_1 très négatif, $pK_2 = 1,98$

Potentiel standard : $O_2/H_2O : e^\circ = 1,23 \text{ V}$

Nombre d'Avogadro : $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Charge de l'électron : $e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Facteur de Nernst : $\ln 10 \cdot R T / F = 0,059 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$

Annexe 2 : Tableaux de valeurs numériques expérimentales

Température (°C)	650	700	750	850
Pression de dioxyde de soufre (bar)	0,33	0,66	1,23	2,16

Tableau 1 : Pressions de dioxyde de soufre en équilibre avec un mélange $(Cu)_S$, $(Cu_2O)_S$, $(Cu_2S)_S$ mesurées à quatre températures.

Date (min)	0	2	5	8	12
Rayon moyen des particules (μm)	10,0	8,8	6,9	5,0	2,5

Tableau 2 : Evolution, avec la durée de lixiviation, du rayon moyen des particules d'oxyde de cuivre (II) CuO .

Annexe 3 : Schémas et diagramme

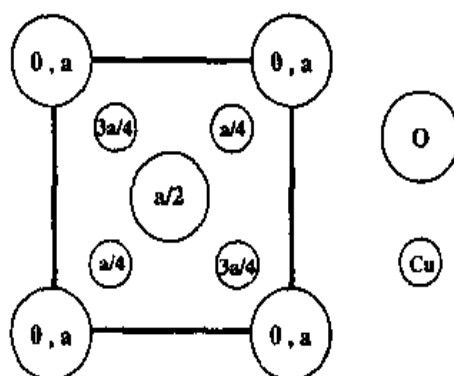


Figure 1 : Projection cotée, sur une face de la maille cubique, des ions de la cuprite Cu_2O .

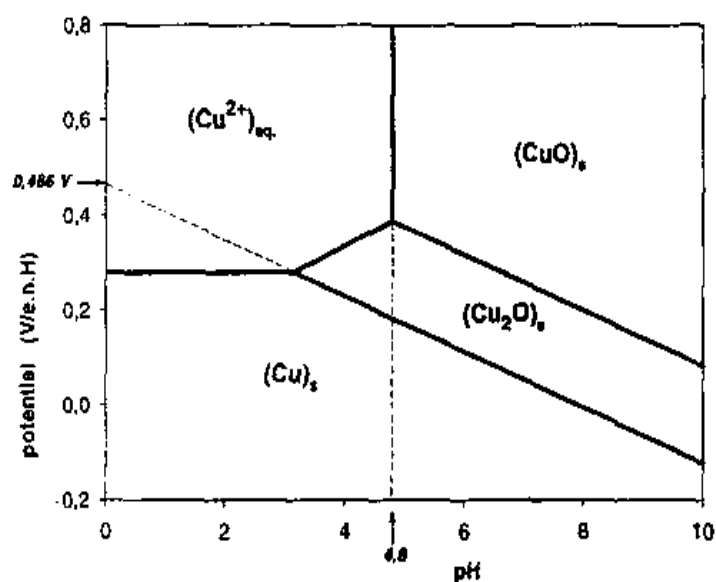


Figure 2 : Diagramme potentiel-pH du cuivre à 298 K tracé pour une concentration des espèces dissoutes prédominantes de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

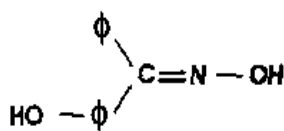


Figure 3 : Formule développée plane de l'hydroxybenzophénoxime.