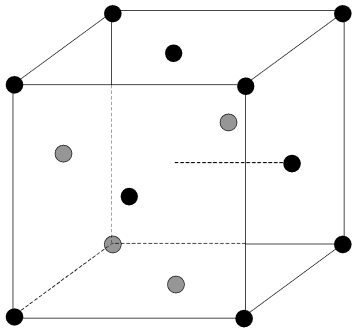
Concours Centrale - Supélec **2005**

Epreuve : PHYSIQUE-CHIMIE Filière PSI

Partie II – Les fils électriques en cuivre

II.A – Cristallographie du cuivre métallique

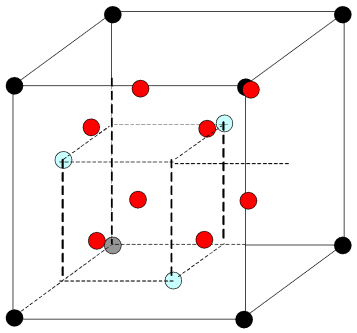
II.A.1)

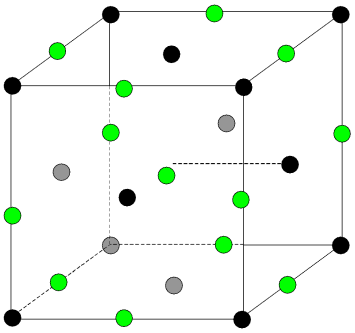


II.A.2) Il y a 4 atomes par maille en contact le long d'une petite diagonale : $4r_{Cu} = a$ et $\rho_{Cu} =$ a =) = 162 pm $r_{Cu} =$;4)) = 128 pm

II.A.3) C = =)) = 0,74 C'est la compacité maximale pour un empilement de sphères dures identiques.
II.A.4) Coordinence 12

II.A.5) Sites T Sites O





Sites T : au centre des 8 cubes de coté a/2, il y en a 8 par maille.

Contact le long de la grande diagonale d'un cube de coté a/2 :

;2)) AA $2(r_T + r_{Cu})$, r_T ■ () - 1)r_{Cu} = 29 pm.

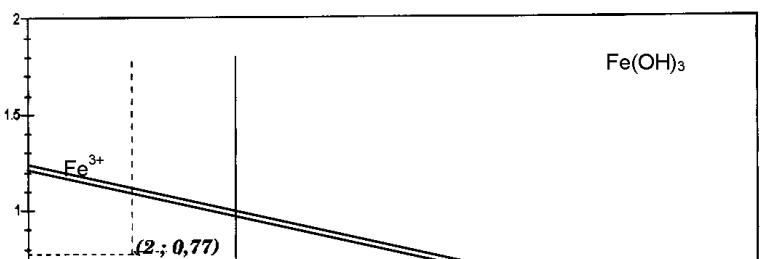
Sites O : au milieu des arêtes et au centre de la maille, il y en a 4 par maille. Contact le long d'une arête : a AA $2(r_O + r_{Cu})$, r_O ■ (- 1)r_{Cu} = 53 pm.

II.A.6) Cu et Zn ont pour numéros atomiques 29 et 30, leurs rayons sont sûrement très voisins. Il s'agit donc d'un alliage de substitution, les atomes de zinc n'ayant pas la place de s'insérer dans les sites du cristal de cuivre.

II.B – Lixiviation d'un minerai de cuivre et purification de la solution obtenue

II.B.1) La lixiviation sert à solubiliser le cuivre : $CuO + 2\ H^+ = Cu^{2+} + H_2O$

II.B.2) Les hydroxydes, présents en milieu basique, apparaissent à droite du diagramme. De bas en haut dans le



diagramme, le nombre d'oxydation du cuivre augmente.

II.B.3) $Cu(OH)_2/Cu_2O$ sont deux espèces non chargées, la pente de la frontière vaut - 0,06 (V par unité pH) : le potentiel standard est l'ordonnée à l'origine de cette droite, $E°(_{Cu(OH)_2/Cu_2O}) = 0,46 + 4.0,06 = 0,70$ V.

On détermine le produit de solubilité K's de $Cu(OH)_2$ à partir de la frontière verticale entre Cu^{2+} et $Cu(OH)_2$: point de coordonnées (2 ; 0,34), $K's = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-20}$, $pK's(_{Cu(OH)_2}) = 20$.

Pour le produit de solubilité Ks de Cu_2O, on utilise la droite précédente d'équation :

$E = E°(_{Cu^{2+}/Cu^+}) + 0,06\log = E°(_{Cu^{2+}/Cu^+}) – 0,06pH + 0,06\log)) = E°(_{Cu(OH)_2/Cu_2O}) – 0,06pH$

Alors, $Ks = K's^2 10^{-2))}/Ke^2$

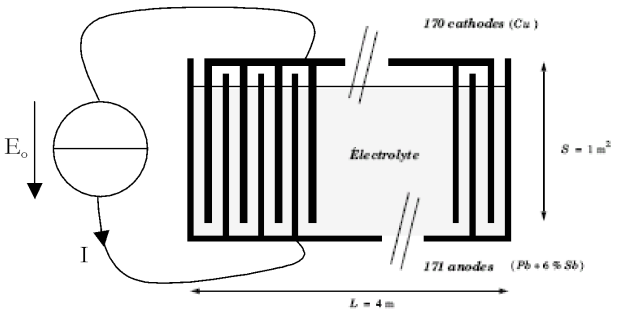
$E°(_{Cu^{2+}/Cu^+}) = 2E°(_{Cu^{2+}/Cu}) - E°(_{Cu^+/Cu}) = 0,16$ V, $Ks = 10^{-30}$, $pKs = 30$.

II.B.4) Le couple O_2/H_2O a pour potentiel 1,23 – 0,06pH (cf diagramme). L'oxygène oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} :

$O_2 + 4Fe^{2+} + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$

II.B.5) On augmente le pH pour que le Fe^{3+} précipite sous forme de $Fe(OH)_3$ sans que Cu^{2+} ne devienne solide sous forme de $Cu(OH)_2$: on se place donc à un pH compris entre 2 et 4. En filtrant, on élimine alors $Fe(OH)_3$ solide.

II.C – Electrolyse de la solution sulfurique de sulfate de cuivre



II.C.1)

II.C.2) Réductions possibles à la cathode :

H^+ en H_2 (E° = 0 V), Cu^{2+} en Cu (E° = 0,34 V) et SO_4^{2-} en $S_2O_6^{2-}$ (E° = - 0,20 V).

Oxydations possibles à l'anode : H_2O en O_2 (E° = 1,23 V) et SO_4^{2-} en $S_2O_8^{2-}$ (E° = 2,00 V).

La réaction la plus facile thermodynamiquement correspond à l'écart de potentiel le plus faible, ici la réduction du cuivre et l'oxydation de l'eau : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ et $2H_2O = O_2 + 4e^- + 4H^+$.

La réaction-bilan de l'électrolyse est donc $2Cu^{2+} + 2H_2O = O_2 + 2Cu + 4H^+$.

a) La concentration de la solution cuivrique passe de c_1 à c'_1 pendant la durée T, $jST = 2F(4\ m^3)(c_1 – c'_1)$, T = = 6500 s = 1 h 48'.

b) Les 170 cathodes voient leur masse passer m_c à m'_c pendant la durée T', $jST'M_{Cu} = 2F(m'_c - m_c)170$, T' = = 105 h = 4 jours 8 h 45'.

II.D – Polychlorure de vinyle plastifié (plastifiant : phtalate de dioctyle)

II.D.1) Cl_2

II.D.2) Mécanisme en deux étapes : formation du carbocation (étape lente)

$HC \equiv CH + H^{+\delta}–Cl^{-\delta}$ = $H_2C = C^+H + Cl^-$, puis addition de Cl^-, $H_2C = C^+H + Cl^-$ = $H_2C = CHCl$.

II.D.4) La vitesse de disparition du monomère est définie par $v = - = k_t[I^-][M] + k_p[M][IM_j^-]$.

On écrit le principe de l'état stationnaire pour I^-, IM^- et IM_j^- ($2 \leq j \leq n$),

$^- = 2k_a[I_2] - k_t[I^-][M]$ (1) $^- = 0 = k_t[I^-][M] – k_p[M][IM^-] – k_r[IM^-]([IM_j^-] + [IM^-])$ (2)

$^- = 0 = k_p[M][IM_{j-1}^-] – k_p[M][IM_j^-] – k_r[IM_j^-]([IM_p^-] + [IM_j^-])$ (3)

Notons $[IM_j^-] = \sigma_n$ et sommons les relations (1), (2) et (3) pour j variant de 2 à n,

$0 = 2k_a[I_2] – k_p[M][IM_n^-] - k_r\sigma_n^2 - k_r[IM_p^-]^2$

II.D.5) Dans l'hypothèse des chaînes longues, $n \to \infty$; j, $[IM_j^-] \ll \sigma_\otimes$ et $k_t[I^-][M] \ll k_p[M]\sigma_\otimes$,

$v = k_p[M]\sigma_\otimes = k_p[M])$, ordre global 3/2.

II.E – Polysiloxane ou silicone

II.E.1) $(C_6H_5)_2SiCl_2 + 2H_2O$ = $2HCl + C_{12}H_{12}SiO_2$ Substitution nucléophile

II.E.2) $n\left(C_6H_5\right)Si\left(OH\right)_2 \rightleftarrows H-O-\left(Si\left(\varphi\right)_2-O\right)-H+\left(n-1\right)H_2O$