

## Mines Chimie PSI 2007 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Nicolas Agenet (ENS Ulm) ; il a été relu par Fabrice Maquère (Professeur agrégé) et Jean-Julien Fleck (Professeur en CPGE).

---

Ce sujet comporte deux parties distinctes, elles-mêmes séparées en plusieurs sous-parties indépendantes. Il ne comporte pas de difficultés majeures ; il est néanmoins difficile d'envisager de le terminer en 1h30.

- La première partie traite de l'élément cuivre et de la purification du minerai pour produire le cuivre métallique.
  - La structure électronique de cet élément présente une exception à la règle de Klechkowski, c'est l'objet du début de l'énoncé. La première méthode de purification du cuivre consiste à le transformer en complexe soluble par un traitement à l'ammoniac et au dioxygène. L'oxydoréduction et les équilibres de complexation sont les outils requis pour cette étape. C'est la partie la plus longue de l'énoncé ; l'approche de la chimie des solutions y est toutefois assez classique.
  - La seconde méthode de purification est la pyrométallurgie du cuivre : quand le minerai brut est mis en présence de sulfure de fer, il se transforme en sulfure de cuivre. L'étude est faite dans l'approximation d'Ellingham. Enfin, on présente une méthode de dosage du cuivre dans le minerai non raffiné à l'aide d'acide nitrique.
- La seconde grande partie de l'énoncé traite de chimie organique : la synthèse du parfum synthétique du jasmin. La première étape est l'addition du dibrome sur un alcène, ce qui conduit à un intermédiaire dibromé possédant deux carbones stéréogènes ; la synthèse s'achève par une élimination basique moins classique.

## INDICATIONS

### Chimie générale

- 4 Calculer le degré d'oxydation des espèces.
- 5 Comparer les potentiels standard des couples dans lequel  $\text{Cu}^+$  intervient. Quel est son rôle dans chacun des couples ?
- 6 Exprimer les constantes de formation successives en faisant apparaître l'expression des constantes de formation globales des complexes.
- 7 Décomposer la demi-équation rédox du couple  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  grâce à celle des couples  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ .
- 9 Les espèces les plus oxydées se trouvent à potentiels élevés. Les complexes de cuivre se trouvent à  $\text{pNH}_3$  faible, c'est-à-dire à  $[\text{NH}_3]$  élevé.
- 10 Utiliser la relation de Nernst pour l'équilibre qui a lieu à la limite entre deux domaines.
- 13 Lire la suite de l'énoncé pour se donner une idée du composé soufré qui est formé.
- 15 Le cuivre est transformé en  $\text{Cu}^{2+}$ .

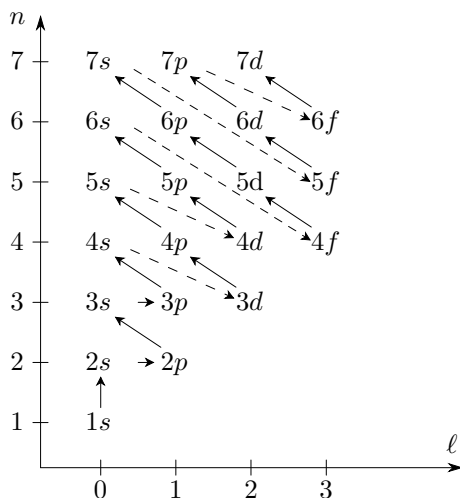
### Chimie organique

- 18 On forme un intermédiaire cyclique.
- 19 La réaction est une élimination de  $\text{HBr}$ , celui-ci est piégé par la base  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- 20 Le composé à trouver est le diastéréoisomère du composé **2**.

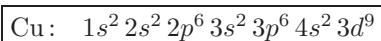
## CHIMIE GÉNÉRALE : LE CUIVRE

### I. L'atome de cuivre et ses ions

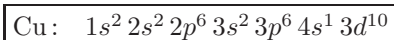
**1** La configuration électronique fondamentale du cuivre ( $Z = 29$ ) est établie en utilisant tout d'abord la règle de Klechkowski qui indique que le remplissage des orbitales atomiques se fait par énergie croissante : par  $n + \ell$  croissant et, en cas d'égalité, par  $n$  croissant. L'ordre de remplissage est alors



On se sert ensuite du principe d'exclusion de Pauli selon lequel les électrons diffèrent d'au moins un nombre quantique, ce qui implique qu'une orbitale atomique contient au maximum deux électrons ; il vient

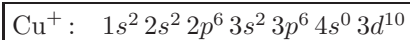


**2** Si le niveau  $4s$  n'est peuplé que d'un électron, la configuration électronique de l'atome de cuivre est

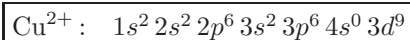


La sous-couche  $3d$  est alors saturée, cette configuration est **plus stable** énergétiquement que lorsque la sous-couche  $4s$  est remplie.

**3** Pour former l'ion  $\text{Cu}^+$  il faut arracher l'électron de plus faible énergie à Cu. En l'occurrence, c'est l'électron sur la sous-couche  $4s$ . La configuration électronique de  $\text{Cu}^+$  est alors



Pour obtenir l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , on suit le même raisonnement : l'électron arraché à  $\text{Cu}^+$  est un des électrons  $3d$ . On obtient alors

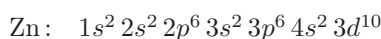


La valeur des énergies de première et seconde ionisation est cohérente avec le raisonnement effectué précédemment. L'électron sur la couche  $4s$  nécessite une énergie de  $7,7 \text{ eV}$  pour être arraché alors que l'électron sur la couche  $3d$ , plus profonde en énergie nécessite une énergie beaucoup plus grande de  $20,2 \text{ eV}$  pour être éjecté.

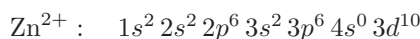
Les éléments de transition sont définis en tant qu'éléments possédant une sous-couche  $d$  partiellement remplie ou qui forment au moins un ion stable avec une sous-couche  $d$  partiellement remplie. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  possède cette caractéristique, donc le cuivre est un élément de transition.

Le rapport du jury fait état du peu de candidats connaissant la définition d'un élément de transition.

Le zinc ( $Z = 30$ ) bien qu'appartenant au bloc  $d$  n'est pas un élément de transition au sens de cette définition. Sa configuration électronique est



Le seul ion qu'il forme est  $\text{Zn}^{2+}$  de configuration électronique



Il possède une sous-couche  $3d$  saturée. De ce fait, le zinc n'est pas un élément de transition.

## II. Hydrométallurgie du cuivre

**4** Calculons le nombre d'oxydation de l'élément cuivre dans les espèces  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . La somme du nombre d'oxydation des éléments composant une espèce chimique est égale à la charge totale de celle-ci. On peut calculer le nombre d'oxydation du cuivre dans les différentes espèces en sachant que  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$  et  $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$ .

• **Pour  $\text{Cu}$  :**  $\text{n.o.}(\text{Cu}) = 0$

• **Pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  :**  $2 \text{n.o.}(\text{Cu}) + \text{n.o.}(\text{O}) = 0$

soit  $\text{n.o.}(\text{Cu}) = +\text{I}$

• **Pour  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$**  Cette espèce est en fait  $\text{Cu}^{2+}$  complexé à quatre molécules d'ammoniac, on a alors

$$\text{n.o.}(\text{Cu}) = +\text{II}$$

D'autre part,  $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$  sauf ici pour le dioxygène qui est un corps pur simple où  $\text{n.o.}(\text{O}) = 0$ .

Dans l'équation (1), le cuivre passe de l'état d'oxydation 0 à +II tandis que l'oxygène passe de 0 à -II. Au cours de la réaction (2), le cuivre passe du degré d'oxydation +I à +II et, dans le même temps, l'oxygène passe de 0 à -II. Dans ces deux cas, le cuivre est oxydé et l'oxygène réduit.

Le dioxygène joue le rôle d'oxydant lors de la lixiviation.

L'ammoniac, quant à lui, permet de **solubiliser les ions  $\text{Cu}^{2+}$**  en solution sous forme de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .