

## Centrale Physique et Chimie MP 2012 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Rémy Hervé (Professeur en CPGE) et Aline Schmitt (ENS Lyon) ; il a été relu par Claire Besson (Docteur en chimie), Guillaume Maimbourg (ENS Cachan), Anna Venancio-Marques (ENS Lyon) et Emmanuel Bourgeois (Professeur en CPGE).

---

Ce sujet est consacré à l'étude du cuivre en général, du minerai aux applications. Il est composé de quatre parties indépendantes : deux de chimie et deux de physique.

- La première partie porte sur un procédé d'extraction et de purification du cuivre à partir d'un minerai. Dans un premier temps, on étudie la structure de ce minerai à l'aide de données cristallographiques, d'une analyse massique et des configurations électroniques des constituants. Ensuite, on s'intéresse à l'obtention du cuivre métallique par le grillage du minerai. Cette étape permet de revenir sur des notions de thermodynamique comme la variance et l'approximation d'Ellingham. Enfin, on aborde l'étape de purification du cuivre métallique par électrolyse. Cette sous-partie nécessite une bonne connaissance des réactions redox et des potentiels standards.
- La deuxième partie aborde l'utilisation du cuivre comme conducteur de courant. Une première sous-partie est consacrée à un modèle microscopique de la conduction électrique s'appuyant sur les chocs entre particules pour expliquer la résistivité électrique. Très succincte, il est préférable d'avoir déjà étudié un modèle de la conduction pour pouvoir la traiter. La seconde sous-partie utilise le prétexte du coût du cuivre pour discuter le transport d'énergie vers les rames de trains par les caténaies.
- Le cuivre est essentiellement absent de la troisième partie, officiellement consacrée à sa structure cristalline. En pratique, après quelques considérations sur des ordres de grandeur appliqués à la diffraction par un réseau cristallin, on étudie la production d'un faisceau de rayons X à l'aide d'électrons accélérés. Cette partie nécessite une bonne compréhension de l'optique ondulatoire et du mouvement de charges dans un champ magnétique.
- La quatrième partie traite de l'étude thermodynamique d'un alliage de cuivre et de nickel. D'abord, on détermine les expressions des potentiels chimiques du cuivre dans le cas d'une solution liquide idéale et dans le cas d'une solution solide idéale d'alliage. Puis on considère l'équilibre entre ces deux solutions avec notamment l'étude du diagramme binaire isobare solide-liquide d'un alliage de cupronickel. Son exploitation est menée comme pour un diagramme isobare liquide-vapeur. Cette étape permet de manipuler le théorème des moments chimiques et le théorème de l'horizontal. Enfin, une partie plus calculatoire vise à déterminer les valeurs des enthalpie et entropie molaires de fusion du cuivre à l'aide du diagramme binaire.

Concernant la chimie, ce sujet d'une difficulté raisonnable permet de réviser des notions assez simples de cristallographie, d'atomistique et d'électrochimie. Il aborde plus en profondeur différents aspects de la thermodynamique chimique. Parfois un peu obscures dans leur formulation, les parties physiques de ce sujet peuvent surprendre les étudiants les plus attentifs par leurs modèles un peu approximatifs. L'ensemble constitue toutefois un bon sujet d'application directe des notions du cours.

## INDICATIONS

## Partie I

I.A.1 Faire l'approximation

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{mineral}}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{mineral}}} = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{mineral}}} = \frac{1}{3}$$

I.A.2 Déterminer le nombre de sites tétraédriques et le nombre d'ions sulfure appartenant à une maille cubique à faces centrées.

I.A.3 Utiliser la formule brute de la chalcopirite pour déterminer les proportions des sites occupés par les cations.

I.A.4 Déterminer le nombre d'oxydation des ions cuivre en appliquant le principe d'électronneutralité à la chalcopirite. Pour déterminer les configurations électroniques, utiliser le fait que les sous-couches totalement ou à demi-remplies sont particulièrement stables. De plus, lorsque dans un atome la dernière sous-couche occupée est une sous-couche  $(n-1)d$ , ce sont les électrons occupant la sous-couche  $ns$  qui sont arrachés en premier lors de la formation du cation correspondant.

I.B.1 Attention, dans cet exemple, la pression n'est pas un facteur d'équilibre. Il ne faut donc pas la prendre en compte dans le calcul de la variance.

I.B.2 Exprimer  $x$  à l'équilibre en fonction de  $\Delta_r H^\circ(T)$  et  $\Delta_r S^\circ(T)$  que l'on calcule à l'aide de l'approximation d'Ellingham et de la loi de Hess.

I.B.3 Utiliser le diagramme d'existence tracé dans la question 1.B.2.

I.C.2 Calculer la charge électrique fournie par le générateur et la charge électrique consommée pour former  $\text{Cu}_{(s)}$ .

I.C.3 S'aider d'un diagramme de prédominance faisant apparaître toutes les espèces considérées.

## Partie II

II.A.2  $\tau$  est la valeur moyenne du temps  $t$  écoulé depuis le dernier choc.

II.A.3 Lier  $\tilde{n}$  à la densité volumique d'atomes de cuivre.

II.A.5 La réflexion optique sur un métal est d'autant plus importante que la conductivité du métal est grande.

II.A.6 Quelle est l'influence des chocs sur l'âge moyen des électrons ?

II.B.2 La résistance linéique de la caténaire est

$$\lambda = \frac{1}{s \gamma_{\text{Cu}}}$$

Exprimer la tension efficace  $U_r$  aux bornes de la rame en fonction de  $U$ ,  $I$ ,  $x$ ,  $\lambda$  et  $\ell$ .

II.B.6 Il est nécessaire de faire une hypothèse sur la forme du fil.

## Partie III

III.A.1 Les rayons X s'étendent de  $10^{17}$  Hz à  $10^{20}$  Hz.

III.A.3 Quelle est la structure diffractante ?

- III.B.1 Pour l'orientation de  $\vec{B}_0$ , attention au signe de la charge. Il faut exprimer  $m_e$  en fonction des paramètres proposés.
- III.B.2 Montrer que  $v_x \simeq v_0$ .
- III.B.3 Entre deux maxima de la trajectoire de l'électron, l'onde émise et l'électron n'avancent pas de la même distance. Justifier que l'écart de ces progressions doit être un multiple entier de  $\lambda$ .

#### Partie IV

- IV.A.2 Exprimer  $x$  en fonction de  $m$  et  $m_{Cu}$ . Faire ensuite apparaître  $w$ .
- IV.A.3 Se placer dans le cas où  $w' = 1$ .
- IV.B.1 L'équilibre entre la solution liquide et la solution solide peut se traduire par deux équilibres physico-chimiques.
- IV.B.2 Exprimer  $\mathcal{M}_{Ni}/\mathcal{M}_{Cu}$  en fonction de  $x$  et  $w$ . Utiliser ensuite l'axe doublement gradué qui donne pour tout  $x$  la valeur  $w$  correspondante.
- IV.B.3 Appliquer le théorème de l'horizontale et le théorème des moments chimiques.
- IV.C.3 Utiliser les résultats des questions IV.B.1 et IV.C.2.
- IV.C.4 Utiliser les résultats de la question précédente. Pour l'application numérique, on peut utiliser le travail fait dans la question IV.B.3.

## DU MINERAI AUX APPLICATIONS : LE CUIVRE

### I. DU MINERAI AU MÉTAL

#### I.A Un minerai de cuivre, la chalcopysite

**I.A.1** Soient  $n_{\text{Fe}}$ ,  $n_{\text{Cu}}$  et  $n_{\text{S}}$  (respectivement  $m_{\text{Fe}}$ ,  $m_{\text{Cu}}$  et  $m_{\text{S}}$ ) les quantités de matière (respectivement les masses) de fer, de cuivre et de soufre présents dans un échantillon de chalcopysite. D'après la formule brute du minerai  $\text{CuFe}_x\text{S}_y$ , on en déduit les relations

$$x = \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Fe}} \mathcal{M}_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} \mathcal{M}_{\text{Fe}}} \quad \text{et} \quad y = \frac{n_{\text{S}}}{n_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{S}} \mathcal{M}_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} \mathcal{M}_{\text{S}}}$$

À l'aide de l'analyse massique, faisons dans un premier temps l'approximation

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{minerai}}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{minerai}}} = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{minerai}}} = \frac{1}{3}$$

ce qui donne, pour tout échantillon de minerai

$$m_{\text{Cu}} = m_{\text{Fe}} = m_{\text{S}}$$

On en déduit les valeurs approchées de  $x$  et  $y$ .

$$x = \frac{\mathcal{M}_{\text{Cu}}}{\mathcal{M}_{\text{Fe}}} = 1,1 \quad \text{et} \quad y = \frac{\mathcal{M}_{\text{Cu}}}{\mathcal{M}_{\text{S}}} = 2,0$$

Il ne faut pas donner trop de chiffres significatifs pour les valeurs approchées de  $x$  et  $y$ , puisque l'on part d'une analyse massique grossière.

En arrondissant à l'entier le plus proche, on obtient les valeurs approchées de  $x$  et  $y$ .

$$\boxed{x = 1 \quad \text{et} \quad y = 2 \quad \text{soit la formule brute } \text{CuFeS}_2}$$

Soient  $p_{\text{S}}$ ,  $p_{\text{Cu}}$  et  $p_{\text{Fe}}$  les proportions en masse exacte des éléments soufre, cuivre et fer dans la chalcopysite. Par définition,

$$p_{\text{S}} = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{S}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{Fe}}} = \frac{n_{\text{S}} \mathcal{M}_{\text{S}}}{n_{\text{S}} \mathcal{M}_{\text{S}} + n_{\text{Cu}} \mathcal{M}_{\text{Cu}} + n_{\text{Fe}} \mathcal{M}_{\text{Fe}}}$$

Divisons le numérateur et le dénominateur par  $n_{\text{Cu}}$  pour faire apparaître  $x$  et  $y$ .

$$p_{\text{S}} = \frac{\frac{n_{\text{S}}}{n_{\text{Cu}}} \mathcal{M}_{\text{S}}}{\frac{n_{\text{S}}}{n_{\text{Cu}}} \mathcal{M}_{\text{S}} + \mathcal{M}_{\text{Cu}} + \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Cu}}} \mathcal{M}_{\text{Fe}}} = \frac{y \mathcal{M}_{\text{S}}}{y \mathcal{M}_{\text{S}} + \mathcal{M}_{\text{Cu}} + x \mathcal{M}_{\text{Fe}}}$$

En remplaçant  $x$  et  $y$  par leurs valeurs, on trouve

$$\boxed{p_{\text{S}} = \frac{2 \mathcal{M}_{\text{S}}}{2 \mathcal{M}_{\text{S}} + \mathcal{M}_{\text{Cu}} + \mathcal{M}_{\text{Fe}}} = 0,3494}$$