Physique B : Chimie

(2 heures) (8h-10h)

Les calculatrices ne sont pas autorisées
ni les téléphones cellulaires !!

Exercice 1 : Autour du cuivre

A- 4 Structure cristalline :

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées de paramètre de maille.

$a = 3{,}60 \times 10^{-10}$ m.

On supposera que les atomes de cuivre les plus proches sont en contact.

a) Représenter la maille.

b) Exprimer le rayon atomique du cuivre en fonction de a.

c) Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?

d) Définir et exprimer la compacité du cuivre.

e) Etablir l'expression littérale de la masse volumique du cuivre en fonction de a, N_A et M_{cu} .

B : Passage du minerai au métal

Il existe de nombreux minerais de cuivre. On rencontre des composés simples oxydés et souvent sulfurés comme Cu_2S, CuS, Cu_2O, CuO. Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopyrite ou la malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent est sous forme d'anion sulfure S^{2-}.

Elément	S	Fe	Cu
M en g. mol^{-1}	32.06	55.84	63.55

La chalcopyrite est un minerai mixte de cuivre et de fer de formule chimique : $CuFe_xS_y$ avec x et y des entiers.

Une analyse a permis d'établir la composition massique de ce minerai : il contient environ un tiers de cuivre, un peu plus d'un tiers de soufre et un peu moins d'un tiers de fer.

Données thermodynamiques à 298 K:

Constituant physico-chimique	Enthalpies standard de formation en $kJ.mol^{-1}$	entropies molaires standard en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
Cu (s)	0	+33
Cu_2S(s)	−80	+121
O_2(g)	0	+205
SO_2(g)	−297	+248

Les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.

L'obtention de cuivre métallique à partir de la chalcopyrite débute par une première étape de grillage de la chalcopyrite par du dioxygène gazeux. Cette réaction produit des sulfures solides de cuivre Cu_2S et de fer FeS ainsi que du dioxyde de soufre gazeux.

Un des procédés de transformation du sulfure de cuivre consiste à traiter ensuite $Cu_2S_{(s)}$ par le dioxygène gazeux, produisant ainsi du cuivre métallique $Cu_{(s)}$ et du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$.

a) Etablir l'équation (1) de la réaction de grillage de deux équivalents de chalcopyrite $CuFe_xS_y$ en fonction des variables x et y.

b) Etablir l'équation (1) en tenant compte des valeurs entières de x et de y.

c) Etablir l'équation (2) de la réaction d'un équivalent de $Cu_2S_{(s)}$ avec le dioxygène gazeux.

d) Exprimer le quotient de réaction de la réaction (2).

e) Expliquer pourquoi les enthalpies standard de formation de Cu(s) et de O_2(g) sont nulles à 298K.

f) Calculer l'enthalpie standard de réaction de l'étape (2). Enoncer la loi utilisée. Commenter le signe.

g) Calculer l'entropie standard de réaction de l'étape (2).

h) Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et d'un autre paramètre d'état.

i) Exprimer K_2 la constante d'équilibre de la réaction (2) en fonction des grandeurs thermodynamiques précédentes.

j) On introduit à 900K dans un récipient indéformable de volume V, un excès de sulfure de cuivre et de l'air sous pression atmosphérique.
Quelle est la pression partielle du dioxygène dans l'air ?
Exprimer la quantité initiale n_1 de dioxygène en fonction des paramètres nécessaires.
Exprimer la quantité n_2 de dioxyde de soufre formé en fonction de K_2 et de n_1.

k) Déplacement d'équilibre
Dans quel sens se déplace l'équilibre :

- si on augmente la température à pression constante ?
- si on augmente la quantité de Cu_2S solide à température et pression constantes ?
- si on augmente la pression à température constante ?

C-1 Dissolution d'un échantillon de laiton

On effectue les opérations suivantes sous une hotte :

On place une masse $\mathbf{m}$ (0,500 g) de laiton dans un erlenmeyer contenant 5 mL d'une solution d'acide nitrique concentré (60 %). On observe un dégagement gazeux brun-rougeâtre caractéristique du dioxyde d'azote et une coloration progressive de la solution en bleu.

Au bout de 5 minutes environ, l'échantillon est totalement dissous.

On verse ensuite la solution dans une fiole jaugée de volume $\boldsymbol{V_f}$ égal à 200 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient une solution $\boldsymbol{S_1}$.

C-3 Dosage indirect des ions Cu^{2+} par iodométrie

Mode opératoire :

Réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures :

$$4\ I^-_{(aq)} + 2\ Cu^{2+}_{(aq)} = I_{2\ (aq)} + 2\ CuI_{(S)}$$

- On verse un volume $\boldsymbol{v_1}$ (10 mL) de solution $\boldsymbol{S_1}$ dans un erlenmeyer.
- On ajoute de la soude à 1 $mol.L^{-1}$ jusqu'à la persistance d'un léger précipité bleu d'oxyde de cuivre II : CuO(s). L'ajout de soude permet de minimiser la réaction d'oxydation des ions I^- en I_2 par les ions NO_3^- car elle ne se produit qu'en milieu acide.
- On verse ensuite une goutte d'acide nitrique dilué pour dissoudre ce précipité.
- On ajoute un volume $\boldsymbol{v_2}$(10 mL) d'iodure de potassium de concentration molaire $\boldsymbol{c_2} = 0{,}50\ mol.L^{-1}$: la solution prend une couleur jaune orangée.
- On dose le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration $\boldsymbol{c_3}$ =2,50 10^{-2} $mol.L^{-1}$.
- On ajoute de l'empois d'amidon quand la solution commence à se décolorer, la solution prend une couleur bleue.
- La solution se décolore pour un volume $\boldsymbol{v_3}$ de solution de thiosulfate de sodium.
- On appelle $\mathbf{S_2}$ la solution obtenue.
- On conserve cette solution $\mathbf{S_2}$ afin de doser ensuite les ions Zn^{2+}.

a) Calculer le pH de la solution d'hydroxyde de sodium à 1,00.10^{-2} $mol.L^{-1}$.

b) Proposer une équation pour la réaction des ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ avec le diiode.

c) Exprimer en fonction des données la constante de la réaction. Commenter.

d) Etablir l'expression littérale de la quantité de matière de diiode formé.

e) Etablir l'expression littérale de la quantité de matière $\boldsymbol{n_{Cu}}$ de Cu^{2+} dans le volume $\boldsymbol{V_f}$ de la solution $\boldsymbol{S_1}$.

f) Exprimer le pourcentage massique du cuivre dans l'échantillon de laiton.

On relève un volume $\boldsymbol{v_3}$ à égal à 11,1 mL.
Le pourcentage massique obtenu est environ égal à 70 %.

Données :

$E°(Zn^{2+}_{(aq)}/\ Zn_{(s)}) = -\ 0{,}76\ V$ $E°(H^+_{(aq)}\ /\ H_{2(g)}) = 0\ V$ $E°\ (S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}\ /\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}\ ) = +\ 0{,}09\ V$

$E°(NO_3^-{}_{(aq)}\ /NO_{(g)}) = +\ 0{,}96\ V$ $E°(I_{2(aq)}\ /I^-_{(aq)}) = +\ 0{,}62\ V$

$E°\ (Cu^{2+}_{(aq)}\ /\ Cu_{(s)}\ ) = +\ 0{,}34\ V$ $E°\ (\ Cu^{2+}_{(aq)}\ /\ Cu^+_{(aq)}) = +\ 0{,}16\ V$ $E°\ (Cu^+_{(aq)}\ /\ Cu_{(s)}) = +\ 0{,}52\ V$

$\alpha = \frac{\ln(10)\times RT}{F} \approx \frac{2{,}3\ \mathrm{RT}}{\mathrm{F}} \approx 0.06\ V$ à 298 K

Exercice 2 : Production Cl_2 et NaOH par électrolyseur à diaphragme

I.B – Production de dichlore Cl_2 *et de soude* NaOH

Industriellement trois procédés permettent de produire du dichlore Cl_2, de la soude NaOH et du dihydrogène H_2 à partir de solutions concentrées de chlorure de sodium NaCl (saumure) : le procédé à diaphragme, le procédé à cathode de mercure et le procédé à membrane. On s'intéressera ici au procédé à diaphragme.

Le schéma d'une cellule d'électrolyse industrielle du procédé à diaphragme est donné figure 1 et les courbes intensité potentiel correspondantes figure 2. Dans ce procédé :

- les anodes en titane sont revêtues d'un mélange à base de ruthénium permettant d'abaisser la surtension du couple Cl_2/Cl^- ;
- les cathodes sont en acier ;
- l'électrolyte utilisé est une solution de NaCl à 300 $g{\cdot}L^{-1}$, c'est-à-dire proche de la saturation à la température de l'électrolyse ;
- la tension d'électrolyse est de 3,5 V ;
- on constate un dégagement de dichlore Cl_2 à l'anode et de dihydrogène H_2 à la cathode ;
- si la concentration en ions chlorure Cl^- diminue trop, on observe un dégagement de dioxygène O_2.

Lors de cette électrolyse, il faut que ni les ions hydroxydes OH^-, ni le dihydrogène H_2 ne soient en contact avec le dichlore Cl_2.

I.B.1) Donner les demi-équations électroniques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le bilan de l'électrolyse réalisée.

I.B.2) Déterminer la constante thermodynamique de la réaction réalisée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.

I.B.3) Recopier l'allure du graphique présenté figure 2 en indiquant sur les portions de courbes les transformations chimiques correspondantes, puis en construisant la tension à appliquer pour une intensité donnée. Quel problème rencontre-t-on si on applique une tension trop forte ?

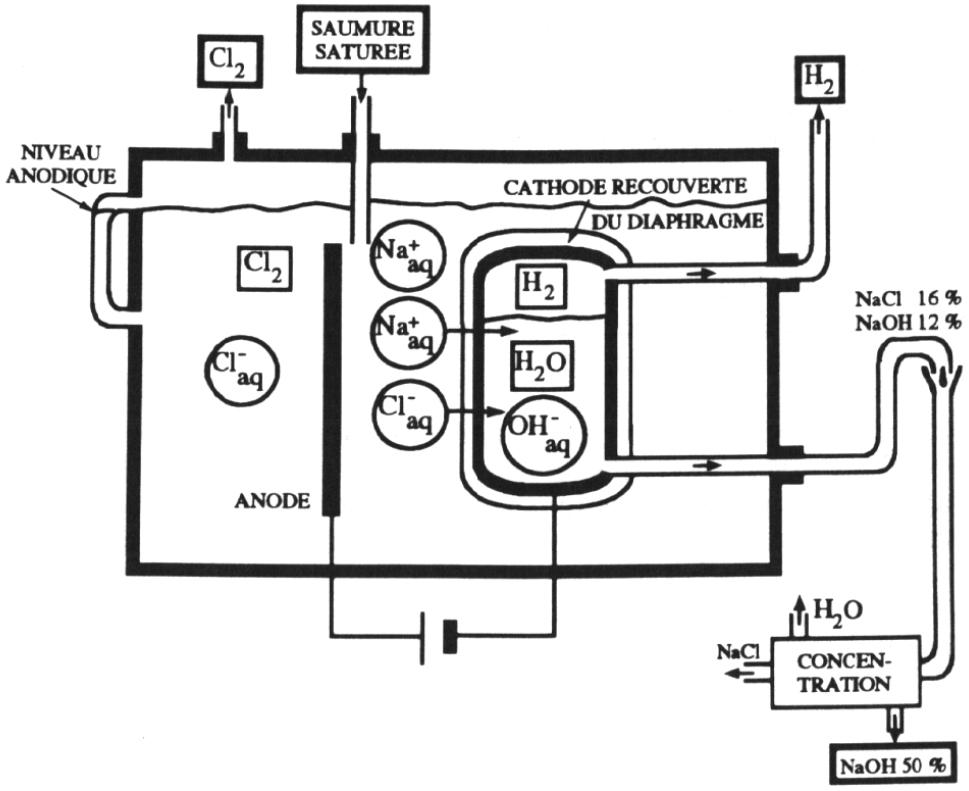

Figure 1 Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

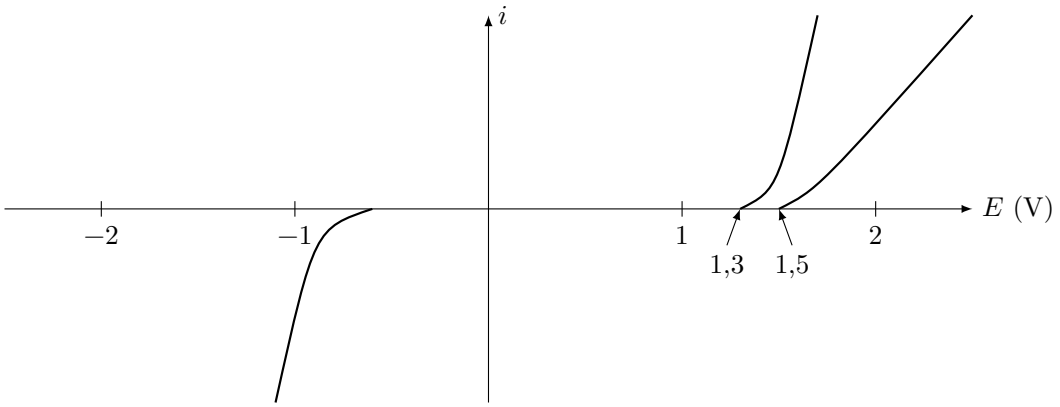

Figure 2 Courbes intensité-potentiel pour le procédé à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 323, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

I.B.4) Quel est le phénomène responsable de l'obtention du dichlore et non du dioxygène à l'anode ? Justifier l'utilisation du ruthénium pour la fabrication des anodes.

I.B.5) Sachant que le rendement faradique est de 0,75, déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 m^3 de gaz dichlore à 25 °C sous 1 bar.

I.B.6) Justifier le problème observé si la concentration en chlorure Cl^- diminue trop.

I.B.7) Justifier l'affirmation selon laquelle il ne faut pas que les ions hydroxydes OH^- « rencontrent » le dichlore Cl_2, après avoir attribué à chaque espèce chimique de l'élément chlore un domaine A, B, C ou D du diagramme E-pH de l'élément chlore (figure 3).

I.B.8) Retrouver sur ce diagramme la valeur du pK_a du couple $HClO/ClO^-$.

I.B.9) Retrouver sur ce diagramme le potentiel standard du couple $HClO/Cl_{2\,(g)}$.

I.B.10) Écrire la réaction du dichlore Cl_2 en milieu basique. Comment nomme-t-on une telle réaction ? Déterminer sa constante d'équilibre.

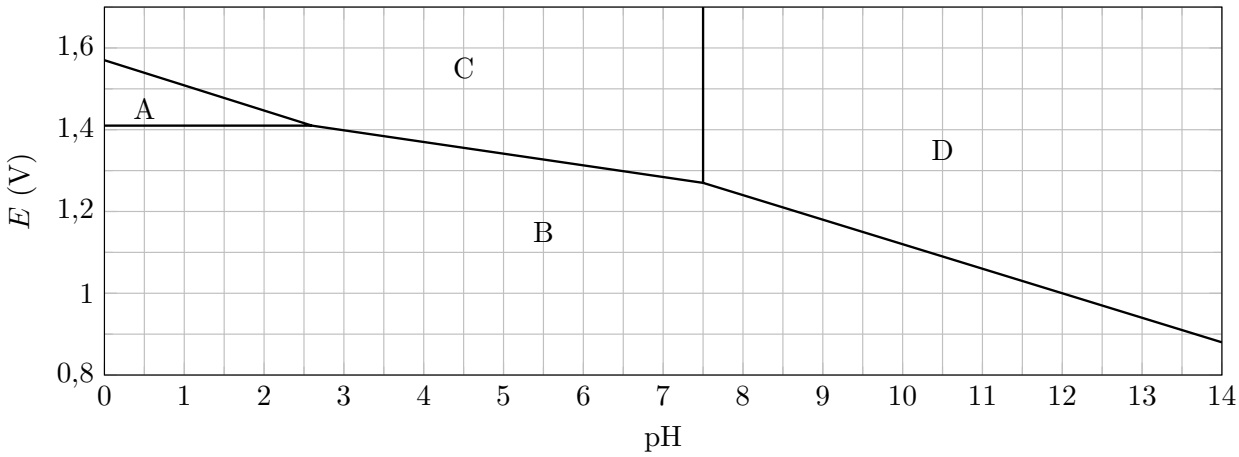

Figure 3 Diagramme E-pH de l'élément chlore – Les espèces envisagées sont : $Cl_{2\,(g)}$, $HClO_{(aq)}$, $ClO^-_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$ – Tracé pour une concentration totale en élément chlore $c_{tra} = 0{,}1$ mol·L^{-1} avec équirépartition aux frontières

I.B.11) Déterminer la température de flamme adiabatique de la réaction du dichlore Cl_2 avec le dihydrogène H_2 produisant de l'acide chlorhydrique gazeux HCl sous 1 bar, pour une température initiale de 298 K. Justifier alors le risque d'explosion lié à la « rencontre » entre les deux réactifs.

I.B.12) En observant le schéma de la figure 1, répondre aux questions suivantes.

a) Quel est le double rôle du diaphragme ?

b) L'utilisation d'un diaphragme constitué de fibres d'amiante imprégnées de résines organofluorées, induit une surconsommation d'énergie. Quel facteur électrocinétique intervient dans cette augmentation d'énergie consommée ?

c) Pourquoi par ce procédé obtient-on de la soude impure ?

Données numériques :

Potentiels standards

$Na^+_{(aq)}/Na_{(s)} = -2{,}71\ V$ $\quad$ $H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)} = 0\ V$ $\quad$ $O_{2\,(g)}/H_2O_{(g)} = 1{,}23\ V$ $\quad$ $Cl_{2\,(g)}/Cl^-_{(aq)} = 1{,}36\ V$

Couple acide/base : $HClO/ClO^-$

Données sur NaCl

$K_s(25\ °C) = 36{,}0$ $\quad$ solubilité à 100 °C : $391{,}2\ g{\cdot}L^{-1}$ $\quad$ température de fusion : 801 °C

Données sur $HCl_{(g)}$

enthalpie standard de formation : $-92{,}3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ $\quad$ capacité thermique molaire standard : $29{,}1\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$

On prendra $\dfrac{RT}{F}\ln x \approx 0{,}06 \log x$ et $T(K) = \theta(°C) + 273$.