



## Épreuve de physique-chimie (Durée 2h)

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**L'usage de calculatrices est interdit.**

**AVERTISSEMENT** : La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à **encadrer les résultats de leurs calculs**.

### Autour de l'élément cuivre – Questions préliminaires

Le cuivre, de numéro atomique 29, possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 52 à 80. Parmi ces isotopes, deux sont stables,  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ . Ces deux isotopes constituent l'ensemble du cuivre naturel dans une proportion 70/30 (les 27 autres isotopes sont radioactifs et ne sont produits qu'artificiellement). Parmi eux, le plus stable est  $^{67}\text{Cu}$  avec une demi-vie de 61,83 heures. Le moins stable est  $^{54}\text{Cu}$  avec une demi-vie d'environ 75 ns. La plupart des autres isotopes ont une demi-vie inférieure à une minute

1. Quel est le nombre de protons et de neutrons dans le cuivre le plus présent à l'état naturel ?
2. Établir le calcul numérique permettant de connaître la masse molaire moyenne d'un échantillon de cuivre naturel.
3. Expliquer ce qu'est la demi-vie d'un élément radioactif.

### Autour de l'élément cuivre – Minerais de cuivre

Il existe de nombreux minerais de cuivre. On rencontre des composés simples oxydés et souvent sulfurés comme  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ . Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopryrite 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  $\text{S}^{2-}$ .

Élément	S	Fe	Cu
M (g. mol <sup>-1</sup> )	32,06	55,84	63,55

La chalcopryrite est un minerai mixte de cuivre et de fer de formule chimique :  $\text{CuFe}_x\text{S}_y$  avec x et y des entiers. La chalcopryrite peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure  $\text{S}^{2-}$ . 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.

4. Justifier que  $x = 1$  et  $y = 2$ .
5. Représenter la maille cubique à face centrée formée par les ions sulfure. Indiquer la position et le nombre des sites tétraédriques et octaédriques.
6. Sachant que le rayon des ions sulfure est  $R_S \approx 180$  pm, et que la structure est compacte, exprimer la relation permettant de déterminer le paramètre de maille a de la chalcopryrite.

### Autour de l'élément cuivre – Obtention du cuivre

L'obtention de cuivre métallique à partir de la chalcopryrite débute par une première étape de grillage de la chalcopryrite par du dioxygène gazeux. Cette réaction (1) produit des sulfures solides de cuivre  $\text{Cu}_2\text{S}$  et de fer  $\text{FeS}$  ainsi que du dioxyde de soufre gazeux.

Un des procédés de transformation du sulfure de cuivre consiste à traiter ensuite  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$  par le dioxygène gazeux, produisant ainsi du cuivre métallique  $\text{Cu}(\text{s})$  et du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2(\text{g})$ . C'est la réaction (2).

On indique ci-dessous la valeur des grandeurs thermodynamiques utiles :

Composé chimique	Enthalpies standard de formation	Enthalpies molaires standard
<b>Cu(s)</b>	0 kJ. mol <sup>-1</sup>	33 J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup>
<b>Cu<sub>2</sub>S(s)</b>	-80 kJ. mol <sup>-1</sup>	121 J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup>
<b>O<sub>2</sub>(g)</b>	0 kJ. mol <sup>-1</sup>	205 J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup>
<b>SO<sub>2</sub>(g)</b>	-297 kJ. mol <sup>-1</sup>	248 J. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup>

7. Établir l'équation (1) de la réaction de grillage de deux équivalents de chalcopirite CuFeS<sub>2</sub>.
8. Établir l'équation (2) de la réaction d'un équivalent de Cu<sub>2</sub>S(s) avec le dioxygène gazeux.
9. Exprimer le quotient de réaction de la réaction (2).
10. Expliquer pourquoi les enthalpies standard de formation de Cu(s) et de O<sub>2</sub>(g) sont nulles à 298 K.
11. Calculer l'enthalpie standard de réaction de l'étape (2). Enoncer la loi utilisée. Commenter le signe.
12. Calculer l'entropie standard de réaction de l'étape (2).
13. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et d'un autre paramètre d'état.
14. Exprimer  $K_2$  la constante d'équilibre de la réaction (2) en fonction des grandeurs thermodynamiques précédentes. On donnera le résultat sous forme d'un produit d'exponentielles.

On introduit à 900 K dans un récipient indéformable de volume V, un excès de sulfure de cuivre et de l'air sous pression atmosphérique  $P_0$ .

15. Exprimer la pression partielle du dioxygène dans l'air.  
Exprimer la quantité initiale  $n_1$  de dioxygène en fonction de paramètres de l'énoncé.
16. Exprimer la quantité  $n_2$  de dioxyde de soufre formé en fonction de  $K_2$  et de  $n_1$ .
17. Justifier soigneusement dans quel sens se déplace l'équilibre :  
si on augmente la température à pression constante ;  
si on augmente la quantité de Cu<sub>2</sub>S solide à température et pression constantes ;  
si on augmente la pression à température constante ;  
si on ajoute un gaz inerte, comme de l'argon, dans le milieu réactionnel.

### Quelques considérations sur la pression dans l'atmosphère

Dans cet exercice, on se propose de redémontrer quelques résultats usuels concernant l'évolution de la pression dans les fluides, puis on apporte une précision au modèle afin de raffiner les résultats.

18. En considérant une épaisseur infinitésimale de fluide de masse volumique  $\rho$ , soumise à son poids, déterminer la relation de la statique des fluides à une dimension. On notera  $\vec{g} = -g \vec{e}_z$  l'accélération de la pesanteur.
19. En considérant que l'air est un gaz parfait, déterminer l'expression de la pression P en fonction de l'altitude, dans l'approximation où la température est uniforme. On prendra pour référence la pression  $P_0$  à l'altitude  $z = 0$ .

Lorsqu'on considère une épaisseur de fluide assez grande, il est plus précis de prendre en compte la variation de la force d'interaction gravitationnelle avec l'altitude z, donnée par la loi de la gravitation de Newton. On appelle  $r_T$  le rayon terrestre, et  $m_T$  sa masse.

20. Écrire la force d'interaction gravitationnelle subie par une particule fluide de volume dV située à une distance z de la surface terrestre. En déduire la force volumique associée (on rappelle si une force  $\vec{dF}$  s'applique sur un volume dV, alors la force volumique s'exprime  $\vec{f} = \vec{dF}/dV$ ).
21. En considérant une épaisseur infinitésimale de fluide soumise à cette nouvelle expression de la force d'interaction gravitationnelle, déterminer une nouvelle relation de la statique des fluides.
22. En considérant que l'air est un gaz parfait, déterminer l'expression de la pression P en fonction de l'altitude. On prendra pour référence la pression  $P_0$  à l'altitude  $z = 0$ .