

Le sujet

Naturellement présent dans l'écorce terrestre, le cuivre est non seulement indispensable au développement de tout organisme vivant mais a également trouvé une incroyable variété d'applications au quotidien. Le cuivre est aujourd'hui omniprésent dans l'environnement humain, pur ou sous forme d'alliages : circuits électriques, composants électroniques, tuyauteries et canalisations, etc. Bien que l'Homme l'utilise depuis plus de 10 000 ans, 95% de la production et de l'utilisation du cuivre remonte seulement au début du XX^{ème} siècle.

Ce sujet est constitué de différents problèmes largement indépendants entre eux permettant d'aborder différents aspects de la chimie du cuivre.

PROBLÈME 1. AUTOUR DU CUIVRE

Partie 1 – Hydrométallurgie du cuivre

Le cuivre est présent dans l'écorce terrestre à la concentration de 50 parties par million environ. Aujourd'hui il n'existe plus à l'état natif comme dans l'Antiquité mais sous forme de sels mélangés à d'autres métaux comme l'or et l'argent. Les minerais de cuivre se présentent sous forme de minerais sulfurés ou de minerais oxydés. Les minerais sulfurés sont les plus répandus et représentent plus de 80% de la production de cuivre qui est très principalement obtenu par pyrométallurgie.

Nous nous intéressons dans cette partie à l'élaboration du cuivre à partir des minerais oxydés par voie humide aussi appelée hydrométallurgie (**document 1**).

Document 1 – Hydrométallurgie du cuivre

L'hydrométallurgie du cuivre représente 20% de l'élaboration du cuivre et concerne les minerais dits « oxydés » du cuivre. Ces minerais sont essentiellement des carbonates ayant subi une oxydation par l'eau et l'air. Il s'agit très principalement de malachite ($Cu_2CO_3(OH)_2$).

La première phase du procédé est appelée lixiviation. Elle correspond à la mise en solution du cuivre à partir du minerai.

Si la gangue (minerai ne présentant pas d'intérêt et entourant les sels de cuivre) est peu attaquée par l'acide sulfurique H_2SO_4 , c'est ce dernier qui est utilisé pour solubiliser les sels ou oxydes de cuivre.

Lorsque la teneur du minerai atteint plus de 0,7%, le minerai subit un broyage important (particules de diamètre inférieur à $75 \mu\text{m}$) puis est mis en suspension, par agitation, dans une solution d'acide sulfurique ($0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Les composés solubles dans l'acide sulfurique dilué, et en particulier ceux du cuivre, passent en solution. En deux à cinq heures, plus de 95% des oxydes du cuivre passent en solution qui titre environ $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} . La teneur résiduelle en acide est de l'ordre de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cette étape conduit à l'obtention d'une boue contenant la gangue insoluble et différents résidus et d'une solution d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) ainsi que d'autres ions métalliques minoritaires (principalement du fer présent à environ 5% en masse dans les minerais). Dans le cas de gangues riches en carbonates (cas des roches calcaires par exemple), la mise en solution est réalisée en milieu basique à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniac.

La solution est ensuite partiellement purifiée de certaines impuretés et notamment des ions fer présents (l'élimination des ions fer est indispensable car la présence d'ions ferreux Fe^{2+} et ferrique Fe^{3+} entraîne une forte baisse du rendement de courant lors de l'électrolyse du cuivre. Les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} puis précipités, par augmentation du pH par ajout de chaux (oxyde ou hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$), sous forme d'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$ à $\text{pH} = 3,0 - 3,1$.

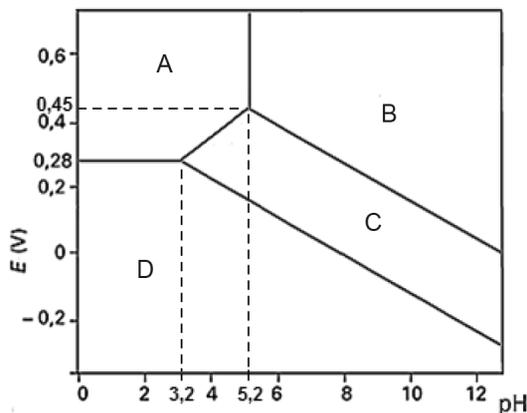
Après filtration, la solution, qui contient environ $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique et $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} , subit alors une électrolyse, sous une tension de 2,0 à 2,5 V entre une anode en plomb (alliage à 6% d'antimoine) de 100 kg, insoluble en milieu sulfurique, et une cathode en cuivre qui pèse initialement 5 kg. On parle d'électroextraction.

La solution n'est que partiellement électrolysée : lorsque sa teneur atteint environ $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en Cu^{2+} , l'électrolyte est recyclé pour la lixiviation d'autres minerais. La concentration en acide est alors d'environ $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'élaboration d'un dépôt microcristallin compact de cuivre nécessite une densité de courant de l'ordre de $220 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. La consommation électrique est importante : de 2 000 à 2 500 kWh par tonne de cuivre produite. L'électrode sur laquelle se dépose le cuivre est déchargée tous les 5 à 6 jours lorsqu'elle atteint 60 kg. Elle titre 99,8% en cuivre et est utilisée sans raffinage ultérieur pour des usages non électriques pour lesquels le plomb serait une impureté gênante.

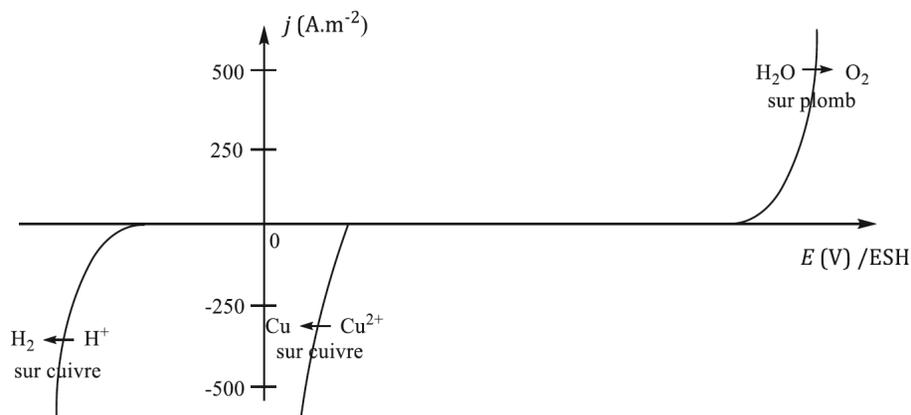
Document 2 – Diagramme potentiel-pH du cuivre

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du cuivre en présence d'eau à 25 °C et à pression atmosphérique. Les potentiels électriques E sont exprimés en volt et les valeurs sont données par rapport à une électrode standard à hydrogène (ESH). La convention de tracé des frontières est une concentration molaire à 10^{-2} mol·L⁻¹ pour chaque espèce dissoute.



Document 3 – Allure des courbes courant-potentiel

On donne ci-après l'allure des courbes courant surfacique-potentiel pour l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre entre anode en plomb et cathode en cuivre en milieu acide sulfurique.



Couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ rapide sur cuivre.

Surtension anodique seuil du dégagement de dioxygène sur plomb : 0,60 V

Surtension cathodique seuil du dégagement de dihydrogène sur cuivre : -0,50 V

- Q1.** Expliquer pourquoi l'acide sulfurique (H_2SO_4) n'est pas utilisé pour la lixiviation de minerais riches en carbonates comme les roches calcaires qui contiennent $CaCO_3$.
- Q2.** Quel est l'intérêt de broyer fortement le minerai avant lixiviation ?
- Q3.** Attribuer à chacun des domaines (A, B, C et D) du diagramme potentiel-pH du cuivre (**document 2**) l'espèce chimique du cuivre correspondante : $Cu_{(s)}$, $Cu_2O_{(s)}$, $Cu^{2+}_{(aq)}$, $Cu(OH)_{2(s)}$. Justifier brièvement l'attribution.
- Q4.** Retrouver à partir du diagramme potentiel-pH la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ à 25 °C.
- Q5.** Retrouver à partir du diagramme potentiel-pH la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_{2(s)}$ à 25 °C.
- Q6.** Déterminer l'expression littérale du pH de limite de précipitation d'un hydroxyde métallique de type $M(OH)_z$ à partir d'une solution contenant des ions M^{z+} à la concentration C en fonction de la concentration C , de $pK_e = -\log(K_e)$ et $pK_s = -\log(K_s)$ où K_e et K_s désignent respectivement le produit ionique de l'eau et le produit de solubilité de l'hydroxyde métallique $M(OH)_z$.
- Q7.** À partir de la relation précédente, l'application numérique donne, à 25 °C et en tenant compte des concentrations des ions en solution, les pH de limite de précipitation suivants : pour les ions Cu^{2+} : pH = 4,2 ; pour les ions Fe^{2+} : pH = 6,5 ; pour les ions Fe^{3+} : pH = 1,6. Pourquoi est-il nécessaire d'oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} avant l'ajout de chaux lors de l'étape de purification de la solution de sulfate de cuivre ?
- Q8.** Commenter la valeur de pH utilisée en pratique pour réaliser la purification de la solution. On discutera d'une part de l'efficacité de l'étape de purification (on estimera la concentration résiduelle en ions fer en solution) et d'autre part de la consommation en acide sulfurique.
- Q9.** Réaliser un schéma du montage utilisé lors de l'électroextraction du cuivre à partir de la solution acide de sulfate de cuivre. On précisera la cathode, l'anode ainsi que la polarité du générateur et le sens de passage du courant dans le circuit extérieur.
- Q10.** Compléter le schéma précédent en indiquant les demi-équations d'oxydoréduction se produisant respectivement à l'anode et à la cathode et indiquer sur les courbes courant-potentiel (**document 3**) les conditions de fonctionnement de l'électrolyseur en tenant compte de la densité de courant utilisée.
- Q11.** Expliquer pourquoi il est plus rentable d'un point de vue énergétique de réaliser l'électrolyse sur des solutions concentrées en ions Cu^{2+} plutôt que diluées.
- Q12.** Justifier l'ordre de grandeur des tensions utilisées pour réaliser l'électroextraction du cuivre. On supposera qu'il est possible d'assimiler potentiel d'équilibre et potentiel standard.
- Q13.** Relever dans la procédure d'hydrométallurgie les différentes références à la concentration de la solution d'acide sulfurique et expliquer son évolution au cours de la procédure. Proposer des équations de réaction pour chaque évolution.

Partie 2 – Structure du cuivre métallique et alliages du cuivre

3.1 – Étude structurale du cuivre et de ses alliages

Le cuivre métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.). Le paramètre de maille est $a = 3,62 \cdot 10^{-10}$ m. On supposera que le contact se fait entre atomes de cuivre supposés sphériques.

Par ailleurs, le cuivre peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution, avec des métaux (or, argent, zinc, étain, nickel, etc.) et non-métaux (béryllium, silicium, arsenic, etc.).

Q14. Représenter en perspective la maille conventionnelle de la structure cristalline du cuivre. Donner la coordinence du cuivre.

Q15. Exprimer le rayon métallique r_{Cu} du cuivre en fonction du paramètre de maille a puis le calculer.

Q16. Déterminer la population de la maille puis sa compacité. Commenter la valeur obtenue.

Q17. Indiquer l'emplacement des sites interstitiels octaédriques et les dénombrer. On localisera sur le schéma précédent (question **Q14**) les sites octaédriques en indiquant leur emplacement par une croix (\times).

Faire de même pour les sites interstitiels tétraédriques. Pour plus de clarté, on ne localisera qu'un seul des sites tétraédriques dont on indiquera l'emplacement par un losange (\blacklozenge) sur le schéma.

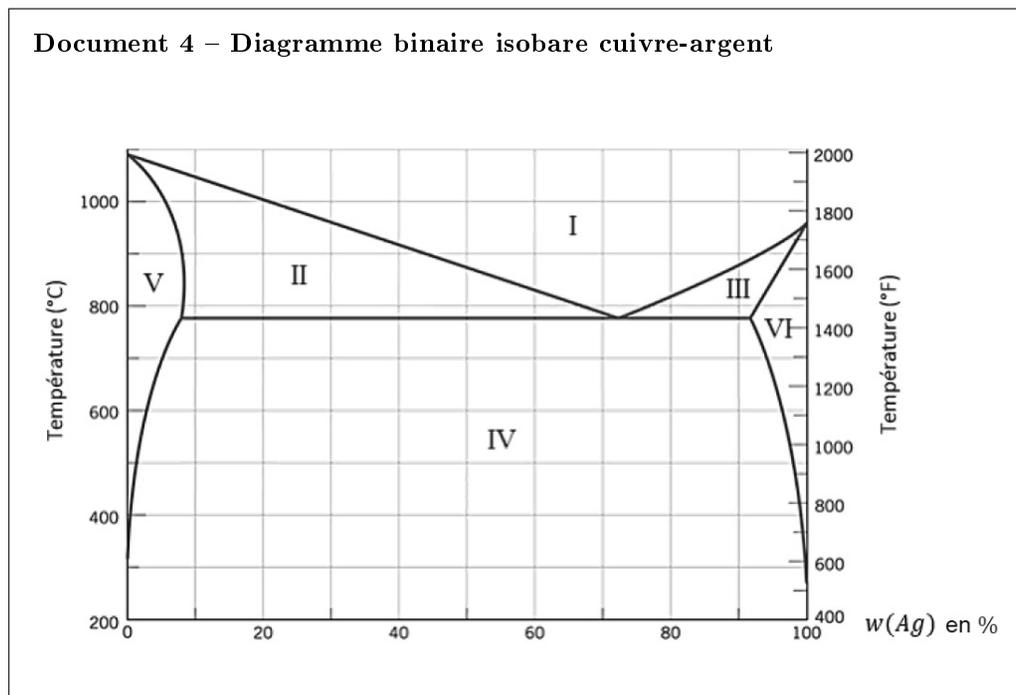
Q18. Déterminer en fonction du rayon métallique du cuivre r_{Cu} les rayons maximaux respectifs des atomes pouvant se loger dans chacun de ces sites, sans déformation de la maille, puis calculer leur valeur numérique.

Le shibuichi est un alliage de cuivre et d'argent d'origine japonaise utilisé historiquement pour la fabrication de katanas (sabres japonais) puis en orfèvrerie et bijouterie. Le nom « shibuichi » signifie en japonais « un quart » ce qui correspond aux proportions originelles de l'alliage : 1 part d'argent pour 3 parts de cuivre en masse, soit un pourcentage massique de 25% d'argent et de 75% de cuivre.

Q19. Discuter, sachant que le rayon métallique de l'argent vaut $r_{Ag} = 144$ pm, de l'insertion ou de la substitution potentielles (à l'état solide) de l'argent dans le cuivre.

3.2 – Étude du diagramme binaire cuivre-argent

Le diagramme binaire isobare solide-liquide cuivre-argent est donné dans le **document 4** sous une pression $P = 1,0 \cdot 10^5$ Pa. Le pourcentage massique en argent, noté $w(Ag)$ et exprimé en %, est représenté en abscisse. La température est portée en ordonnée à gauche en degré Celsius ($^{\circ}C$) et à droite en degré Fahrenheit ($^{\circ}F$). Le cuivre et l'argent ne sont que partiellement miscibles à l'état solide mais totalement miscibles à l'état liquide.



Q20. Identifier pour chacune des zones du diagramme (**document 4**), notées I, II, III, IV, V et VI, le nombre de phases en équilibre et préciser leur(s) nature(s).

Q21. Déterminer les coordonnées de l'eutectique. Préciser la propriété physique remarquable d'un mélange à cette composition. Qu'est-ce qui le distingue d'un corps pur ?

Q22. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique pour des mélanges cuivre-argent soumis à un refroidissement à pression constante ($P = 1,0 \cdot 10^5$ Pa) à partir du mélange liquide pour les pourcentages massiques en argent suivants : $w(\text{Ag}) = 0\%$; $w(\text{Ag}) = 43\%$; $w(\text{Ag}) = 72\%$; $w(\text{Ag}) = 100\%$. On supposera que les transferts thermiques se déroulent à puissance constante.

On souhaite préparer un alliage shibuichi à partir d'une masse $m_1 = 100$ g d'argent pur et d'une masse $m_2 = 300$ g de cuivre pur. On porte l'ensemble à $T = 1100$ °C puis on refroidit lentement le mélange après homogénéisation.

Q23. Donner la température d'apparition du premier cristal et déterminer sa composition en pourcentage massique.

Q24. Déterminer la nature et la masse des phases présentes lorsque la température atteint après refroidissement la valeur $T = 900$ °C.

Données numériques

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

<i>H</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>
1,0	16,0	32,1	55,8	63,6	107,9

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 25 °C :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

pK_a de couples acido-basiques en solution aqueuse :

H_3O^+ / H_2O	$CO_2, H_2O / HCO_3^-$	HCO_3^- / CO_3^{2-}	H_2O / HO^-
0	6,3	10,3	14

L'acide sulfurique est assimilé à un diacide fort.

Produit de solubilité K_s :

$Cu(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
$2,2\cdot 10^{-20}$	$4,9\cdot 10^{-17}$	$2,8\cdot 10^{-39}$

Données électrochimiques à 25 °C :

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\alpha = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$$

Potentiers standards d'oxydoréduction (à $\text{pH} = 0$) :

Couple <i>Ox</i> / <i>Red</i>	$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$	$Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(\ell)}$
E° (V / ESH)	0	+0,34	+1,23

PROBLÈME 2. SYNTHÈSE DU (–)-DIVERSONOL

Pour l'écriture de mécanisme, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat peut utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques concernés. Des tableaux de données sont fournis en fin de sujet.

TBSCl	chlorotertiobutyl diméthylsilane	$(Me_3C)Me_2SiCl$
BuLi	butyllithium	$Me(CH_2)_3Li$
DMF	diméthylformamide	$HC(O)NMe_2$
BnCl	chlorure de benzyle	$C_6H_5CH_2Cl$
$[Pd(TFA)_2]$	trifluoroacétate de palladium (II)	$[Pd(CF_3CO_2)_2]$
$[Mn(OAc)_3] \cdot 2 H_2O$	triacétate de manganèse (III) dihydraté	$[Mn(MeCO_2)_3] \cdot 2 H_2O$
$[Ti(OiPr)_2Cl_2]$	–	$[Ti(OCHMe)_2Cl_2]$
LDA	diisopropylamidure de lithium	$Li^+, (Me_2CH)_2N^-$
LiHMDS	hexaméthyldisilylamidure de lithium	$Li^+, (Me_3Si)_2N^-$

Tableau 1 – Abréviations utilisées

Le (+)-diversonol **1** est un métabolite isolé à partir des champignons *Claviceps purpurea* et *Penicillium diversum*. Son squelette s'apparente à celui de l'acide sécalonique **2** – issu lui aussi de *Claviceps purpurea* – qui présente des propriétés antibactériennes, cytostatiques et anti-VIH.

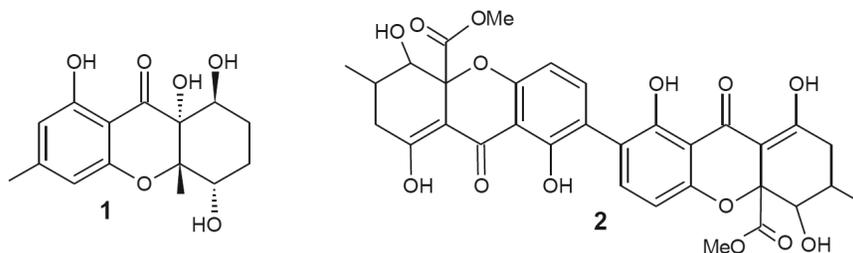


Figure 1

Ce problème étudie une synthèse totale et énantiosélective du (–)-diversonol **ent-1**, énantiomère du composé naturel **1** (L. F. Tietze, L. Ma, S. Jackenroll, C. Raith, D. A. Spiegl, J. R. Reiner, M. C. Ochoa Campos, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4876-4882 ; L. F. Tietze, D. A. Spiegl, F. Stecker, J. Major, C. Raith, C. Große, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8956-8963). La synthèse proposée repose sur l'approche rétrosynthétique suivante (schéma 1) :