- *On veillera à une présentation et une rédaction, claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le bronze, un alliage indémodable !

Le bronze est un alliage à base de cuivre contenant entre 3 et 20 % d'étain. Il est connu depuis longtemps, il a donné son nom à une période de la préhistoire au cours de laquelle s'est diffusée la métallurgie du bronze. L'âge du bronze s'étend de 2300 à 800 ans avant notre ère et a précédé l'âge du Fer (800 av. J.-C).

On désigne, d'une façon générale, par le terme bronze des alliages binaires du cuivre avec un autre métal que l'étain. C'est le cas des bronzes d'aluminium, de béryllium, de nickel, de tungstène, etc... À ces alliages simples s'ajoutent les bronzes plus complexes renfermant des éléments d'addition supplémentaires tels que P, Zn, Pb.

En raison de leur excellente aptitude au moulage, les bronzes sont largement utilisés en fonderie et dans l'industrie électronique.

Données :

- Masse molaire atomique du cuivre : $M(Cu) = 63,5 g.mol^{-1}$.
- Masse molaire atomique de l'étain : $M(Sn) = 118,7 g.mol^{-1}$.
- Masse volumique du cuivre pur : $\rho(Cu) = 8,96 kg.m^{-3}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$.
- Potentiels standard à $298K$:

Couple	$Sn^{4+}_{(aq)} / Sn_{(s)}$	$Sn^{2+}_{(aq)} / Sn_{(s)}$	$Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$	$H^{+}_{(aq)} / H_{2(g)}$	$O_{2(g)} / H_2O$
Potentiel standard	$E_1^0 = 0,01\ V$	$E_1^0 = -0,14\ V$	$E_4^0 = 0,34\ V$	$E_6^0 = 0,00\ V$	$E_7^0 = 1,23\ V$

- Grandeurs standard de formation à $298K$:

Espèce	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$Cu_2S_{(s)}$	$CuS_{(s)}$	$Cu_{(s)}$
$\Delta_f H°(kJ.mol^{-1})$	-296,8	0	-79,5	-51,3	0
$S°(J.K^{-1}.mol^{-1})$	248,2	205,2	120,9	66,5	33,2

- $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0,06V$ à $298K$.

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1911 - Wadifa Info - page 1/6

Partie 1
Structure cristalline du cuivre

Le cuivre pur cristallise dans le réseau compact cubique à faces centrées (figure 1). On note $a(Cu)$ le paramètre de maille.

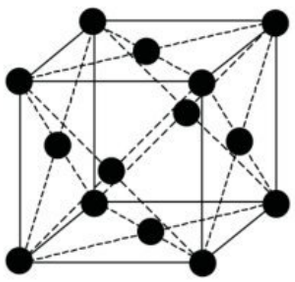

Figure 1 : maile du cuivre

1. Déterminer le nombre d'atomes de cuivre par maille élémentaire.
2. Exprimer littéralement la masse volumique $\rho(Cu)$ du cuivre.
3. En déduire l'expression du paramètre $a(Cu)$ de la maille. Calculer sa valeur numérique.

Partie 2
Le bronze

1. Structure électronique

1.1. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre $^{64}_{29}Cu$ que l'on pourrait prévoir par application stricte des règles de remplissage usuelles. Donner le nombre d'électrons célibataires prévisibles, ainsi que leur nombre quantique azimutal pour cet atome.
1.2. Déduire de la configuration électronique attendue, la place de l'élément cuivre dans la classification périodique.
1.3. La configuration électronique de l'atome d'étain Sn dans son état fondamental est : $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^2$, Kr étant le gaz rare krypton. Déterminer le numéro atomique de l'étain. On justifiera la démarche.
1.4. Les règles de remplissage sont-elles respectées dans le cas de l'étain et du cuivre ? Dans le négatif, expliquer pourquoi et donner la configuration la plus stable.
1.5. Préciser quels sont les électrons de cœur et ceux de valence pour l'atome du cuivre et celui d'étain.

2. Obtention du cuivre

Le cuivre est très anciennement utilisé (9000 av. J.-C. en Iraq et Turquie), sous forme de cuivre natif (métal quasi-pur à l'état naturel). Sa métallurgie (production à partir d'oxydes naturels) date de 5000 av. J.-C.

Les minerais de cuivre sont essentiellement constitués de sulfures avec de nombreuses impuretés métalliques : fer, plomb, antimoine, argent, nickel... Après plusieurs traitements des minerais soufrés, on obtient le sulfure cuivreux solide (Cu_2S). Ce dernier subit un grillage et est traité par le dioxygène pour former du cuivre et libérer du dioxyde de soufre (réaction (1)).

2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction (1).
2.2. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1911 - Wadifa Info - page 2/6

2.3. Dans le cadre de cette approximation, établir l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction (1).

2.4. Calculer l'enthalpie libre $\Delta_r G^0(298)$ et la constante d'équilibre $K°(298)$ de cette réaction à la température $298K$. Conclure.

2.5. Comment choisir la pression (Les autres paramètres étant maintenus constants) afin de favoriser la réaction (1) ? Justifier alors le choix de mener industriellement cette réaction sous une pression partielle de dioxygène $P(O_2) = 0,2bar$.

2.6. Comment choisir la température (Les autres paramètres étant maintenus constants) afin de favoriser la réaction (1) ? Pourquoi travaille-t-on habituellement au-dessus de $1356K$ (température de fusion du cuivre) ? On justifiera qualitativement la réponse.

3. Obtention de l'étain

L'étain Sn (du latin Stannum) est le métal phare de l'âge du bronze. C'est un métal gris-argent, tendre, ductile et malléable. L'étain obtenu par pyrométallurgie est principalement constitué de l'étain en plus d'autres impuretés métalliques (argent, fer, …). Pour obtenir de l'étain pur, une technique possible consiste à transformer le dioxyde d'étain SnO_2 par lixiviation acide (H_2SO_4) en ion Sn^{4+}, $0,1mol.L^{-1}$. On réalise ensuite l'électrolyse de la solution d'acide sulfurique à $pH = 3$. L'anode utilisée est en aluminium et la cathode est en plomb. Les deux électrodes sont inattaquables dans les conditions de cette électrolyse. En solution aqueuse, les ions sulfate sont électro-inertes et on suppose que toutes les impuretés sont préalablement éliminées.

3.1. Écrire l'équation bilan de la réaction de lixiviation par l'acide sulfurique (réaction (2)).

3.2. Écrire la demi-équation rédox du processus qui se produit à l'anode et celle à la cathode.

3.3. En déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse (réaction (3)).

3.4. Le rendement en courant de l'opération de raffinage est $\eta = 88\%$. Calculer la masse d'étain déposée en $\tau = 15\text{min}$ pour une densité de courant $j = 400A.m^{-2}$ sur une surface de $s = 6m^2$ d'électrode.

4. Teneur du bronze en étain

La figure 2 donne le diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain et la figure 3 donne celui du cuivre. Les espèces de l'étain prises en compte sont $Sn_{(s)}$, $Sn0_{2(s)}$, $HSn0^-_{2(aq)}$, $Sn0^{2-}_{3(aq)}$, $Sn^{2+}_{(aq)}$ et $Sn^{4+}_{(aq)}$. Le tracé a été réalisé en considérant les deux hypothèses :

- la somme des concentrations en espèces dissoutes de l'étain est égale à $c_0 = 1,0.10^{-3}mol.L^{-1}$;
- la somme des concentrations en espèces dissoutes du cuivre est égale à $c_0 = 1,0mol.L^{-1}$;
- il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1911 - Wadifa Info - page 3/6

4.1. Déterminer le nombre d'oxydation de l'étain dans chacune des espèces prises en compte et attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de prédominance ou d'existence.

4.2. Indiquer, en justifiant la réponse, les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion de l'étain.

4.3. Écrire la demi-équation redox du couple $Sn^{2+}_{(aq)} / Sn_{(s)}$.

4.4. Retrouver à partir du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple $Sn^{2+}_{(aq)} / Sn_{(s)}$.

4.5. On plonge un échantillon de $3{,}00g$ de bronze dans un demi-litre d'acide chlorhydrique de concentration $0{,}1mol.L^{-1}$. On observe le dégagement d'un gaz.

4.5.1. Justifier que seul l'étain est attaqué.

4.5.2. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu (réaction (4)).

4.5.3. Exprimer sa constante d'équilibre et calculer sa valeur numérique. Commenter.

4.5.4. Le volume du gaz dégagé est mesuré grâce à un tube à dégagement introduit dans une éprouvette graduée remplie d'eau. En fin d'expérience, le volume de gaz dégagé est $V = 153mL$ à la température $25°C$ et sous la pression $1bar$. En déduire le pourcentage massique d'étain du bronze ainsi testé.

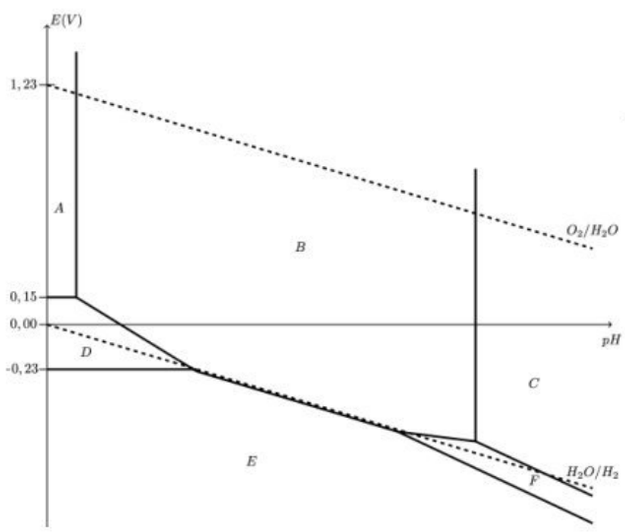

Figure 2 : **diagramme E-pH de l'étain.**

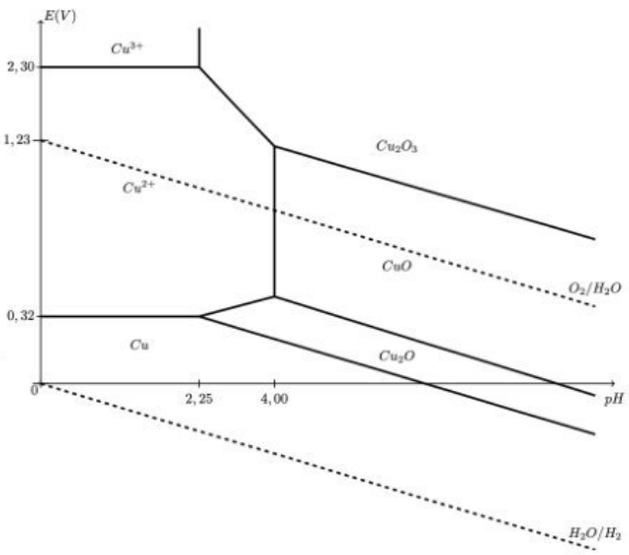

Figure 3 : **diagramme E-pH du cuivre.**

5. Corrosion du bronze

Le bronze s'oxyde naturellement et assez rapidement en présence de l'oxygène de l'air, particulièrement en atmosphère humide.

5.1. Expliquer pourquoi l'eau de mer favorise la corrosion par rapport à l'eau douce.

5.2. Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation du cuivre dans une eau aérée et acidifiée avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène et calculer sa constante thermodynamique $K°$ à $T = 298K$. Commenter.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1911 - Wadifa Info - page 4/6

5.3. Les courbes courant-potentiel des systèmes $Cu_{(s)}/Cu^{2+}$ et $H_2O/O_{2(g)}$ sont données ci-contre (figure 4). La corrosion du cuivre est lente. Expliquer cette faible vitesse à l'aide de ces courbes. Donner la valeur du potentiel mixte.

5.4. Préciser en justifiant le pôle positif et le pôle négatif.

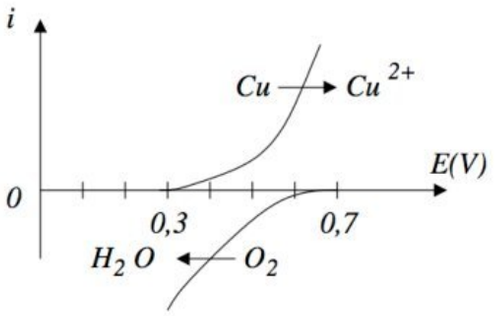

Figure 4 : courbes courant-potentiel des systèmes $Cu_{(s)}/Cu^{2+}$ et $H_2O/O_{2(g)}$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1911 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me