



CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE-FILIÈRE MP

CHIMIE

DURÉE : 2 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées, sous réserve des conditions définies dans la circulaire n°99-018 du 01.02.99.

Deux feuilles de papier millimétré devront être distribuées avec le sujet.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

PARTIE 1 - Lixiviation de la chalcoppyrite

On se propose d'établir les réactions d'oxydoréduction mises en jeu lors du procédé de lixiviation de la chalcoppyrite.

La chalcoppyrite, de formule CuFeS_2 , est un solide qui, traditionnellement, est considéré comme un mélange de CuS et FeS .

La lixiviation est un procédé de traitement chimique qui conduit à la solubilisation des éléments métalliques, par exemple, dans le cas de la chalcoppyrite, sous forme de Cu^{2+} et Fe^{2+} . Le réactif d'attaque est une solution de Fe^{3+} .

Toutes les réactions sont réalisées à la température de 25°C . Les activités des solutés sont assimilées aux concentrations.

I. Etude de la mise en solution du sulfure de cuivre (II), CuS .

- Ecrire l'équation de demi-réaction électronique associée au couple $\text{HSO}_4^-/\text{CuS}$.
- Calculer le potentiel standard correspondant.
- Ecrire l'équation de demi-réaction électronique associée au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- Donner les valeurs des potentiels d'oxydoréduction pour les couples précédents, dans les conditions suivantes :

$$\text{pH} = 0$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- e) Ecrire la réaction entre CuS et Fe^{3+} .
- f) Cette réaction peut-elle avoir lieu dans les conditions du I.d) ? Justifier.

II. Etude de la réaction de l'ion Fe^{3+} sur FeS .

- a) Ecrire la réaction de l'ion Fe^{3+} sur FeS en vous inspirant des résultats précédents.
- b) Calculer sa constante d'équilibre.
- c) Vous paraît-il plus facile de mettre en solution FeS ou CuS par action d'une solution d'ion Fe^{3+} dans les conditions précédentes ? Justifier.
- d) **1g** de CuS et **1g** de FeS sont mis en contact avec 10^{-4} m^3 d'une solution de Fe^{3+} de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 0$. Calculer les masses restantes des solides lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire lorsque le réactif en défaut est totalement consommé. Donner également les concentrations des ions Cu^{2+} et Fe^{2+} dans la solution dont le volume ne varie pas.

III. Etude de la lixiviation de la chalcopyrite CuFeS_2

- a) Ecrire l'équation de la réaction globale **R** qui accompagne la lixiviation de CuFeS_2 par une solution d'ions Fe^{3+} .
- b) **2g** de CuFeS_2 sont mis en contact avec 10^{-4} m^3 d'une solution de Fe^{3+} de concentration égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 0$. Calculer la masse de solide qui reste lorsque la réaction **R** est terminée, c'est à dire lorsque le réactif en défaut est totalement consommé. Donner également les concentrations des ions Cu^{2+} et Fe^{2+} dans la solution dont le volume ne varie pas.
- c) Peut-on réellement considérer la chalcopyrite CuFeS_2 comme un mélange de FeS et CuS ? Justifier en vous aidant des parties I et II précédentes.

IV. Régénération des solutions d'ions Fe^{2+} .

- a) Ecrire l'équation de demi-réaction électronique associée au couple $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$.
- b) Donner la valeur du potentiel d'oxydoréduction correspondant aux conditions suivantes : $\text{pH} = 0$; pression partielle de dioxygène égale à **0,21 bar**.
- c) Ecrire la réaction entre Fe^{2+} et $\text{O}_{2\text{gaz}}$.
- d) Cette réaction peut-elle avoir lieu pour les conditions initiales : $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$? Justifier.
- e) La vitesse de cette réaction peut être accrue en plaçant dans la solution une bactérie *Thiobacillus ferroxydans*, qui existe sous une forme oxydée notée T_{ox} et une forme réduite notée T_{red} . Positionner qualitativement sur un axe de potentiel les systèmes oxydoréducteurs $\text{O}_{2\text{gaz}}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{T}_{\text{ox}}/\text{T}_{\text{red}}$.

V. Procédé de lixiviation

Proposer une séquence de réactions pour la lixiviation de la chalcopryrite montrant que la bactérie est régénérée sous forme oxydée dans le processus.

Données :

Potentiels standards :

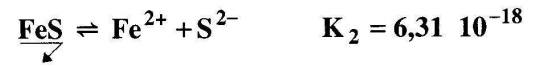
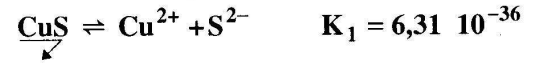
$$E_1^0 \quad \text{H}^+ / \text{H}_{2\text{gaz}} : 0,000 \text{ V}$$

$$E_2^0 \quad \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} : 0,771 \text{ V}$$

$$E_3^0 \quad \text{O}_{2\text{gaz}} / \text{H}_2\text{O} : 1,230 \text{ V}$$

$$E_4^0 \quad \text{HSO}_4^- / \text{S}^{2-} : 0,133 \text{ V}$$

Constantes d'équilibre :



$$\frac{\ln 10 \cdot RT}{\mathcal{F}} = 0,059 \text{ V}$$

Le symbole $\underset{\downarrow}{\text{---}}$ indique un état solide.

Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : Cu : 63,54 Fe : 55,85 S : 32,06

Tournez la page S.V.P.

PARTIE 2 - Action de l'hydroxylamine sur la propanone

Dans cette partie, on utilisera : $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$

I. Hydroxylamine et ion hydroxylaminium

En milieu aqueux, à **pH** acide, l'hydroxylamine NH_2OH est susceptible de fixer selon un équilibre instantané, un proton pour donner l'ion hydroxylaminium NH_3OH^+ (réaction de protonation).

1. Donner la forme de Lewis des deux espèces NH_2OH et NH_3OH^+ .
2. Représenter ces espèces dans l'espace autour de l'atome d'azote. Justifier rapidement (en s'inspirant de ce que l'on connaît des espèces NH_3 et NH_4^+).

Dans les tables de valeurs thermodynamiques, on a relevé les données du tableau I ci-dessous, pour les trois espèces en solution aqueuse à **25°C**.

Tableau I

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f G^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
NH_2OH	-90,71	-23,35
NH_3OH^+	-128,30	-57,61
H^+	0,00	0,00

où $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ sont respectivement les enthalpies standard et enthalpies libres standard de formation des différentes espèces.

3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de protonation de l'hydroxylamine à **25°C**.
4. Par ailleurs, dans un ouvrage de Chimie analytique, on a noté qu'à **25°C**, le pK_A du couple $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$ en milieu aqueux, est égal à **6,0**. Y a-t-il compatibilité entre les deux types d'information ? Justifier.
5. Quel doit être le **pH** maximal de la solution pour que l'on considère que la concentration en hydroxylamine reste négligeable devant celle de l'ion hydroxylaminium (inférieure à **1/20**) ?

II. Loi de Beer-Lambert.

Rappel :

- pour une substance en solution, traversée par un rayonnement de longueur d'onde fixée, la loi de Beer-Lambert nous dit que la densité optique D est proportionnelle à la concentration de la substance absorbante :

$$D_i = \log I_0/I = \varepsilon_i l c_i$$

où : I_0 et I représentent respectivement l'intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant.

ε_i est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance absorbante à la longueur d'onde choisie.

l est la longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

c_i est la concentration de l'espèce i dans le milieu.

- pour un mélange de plusieurs substances en solution susceptibles d'absorber le rayonnement dans les mêmes conditions, il y a additivité des densités optiques :

$$D = \sum D_i$$

où : D_i est la densité optique relative à l'espèce i .

On considère deux espèces : la propanone de formule $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ que l'on appellera **A** et l'hydroxyiminopropane de formule $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ que l'on appellera **B**, en solution dans l'eau à 25°C et à $\text{pH} = 2,0$ (constant). Ces deux espèces ne réagissent ni avec l'eau ni entre elles.

Toutes les deux sont susceptibles d'absorber dans l'ultra violet avec des coefficients d'extinction molaire respectifs ε_A et ε_B , pour une longueur d'onde du rayonnement λ .

Dans un récipient de volume V constant, on réalise **5** mélanges tels que la quantité totale ($n_T = n_A + n_B$) des espèces **A** et **B** soit toujours la même, et on complète avec de l'eau acidifiée à $\text{pH} = 2,0$.

Des échantillons de chaque mélange sont introduits dans une cellule de spectrophotomètre UV d'épaisseur **1 cm** (10^{-2}m), thermostatée à 25°C .

Le tableau II ci-dessous donne la densité optique mesurée pour chacun des **5** échantillons.

Tableau II

N° échantillon	1	2	3	4	5
$X_A = n_A/n_T$	0,90	0,75	0,50	0,25	0,10
$X_B = n_B/n_T$	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90
D	0,0777	0,1763	0,3405	0,5048	0,6033

1. Montrer que la densité optique du mélange peut s'exprimer de façon simple en fonction de la concentration en constituant **A**.

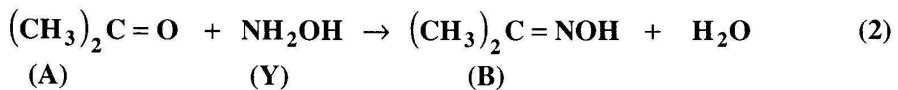
$$D = M + N[A] \quad (1)$$

M et **N** sont deux constantes pour la série de mesures, que l'on exprimera en fonction de n_T, V, l, ϵ_A et ϵ_B .

2. A l'aide du tableau II, vérifier la relation (1), en traçant **D** en fonction de X_A , et calculer **M**.
3. Quel est le sens physique de **M** ?

III. Action de l'hydroxylamine sur la propanone.

On s'intéresse maintenant à la réaction (totale) de l'hydroxylamine sur la propanone, en milieu aqueux à **pH = 2,0** fixé à la température de **25°C**.



Dans ces conditions, l'ion hydroxylaminium (HY^+) ne réagit pas sur la propanone.

Pour déterminer la loi de vitesse de la réaction, on opère par spectrophotométrie : on réalise donc l'expérience présentée dans le tableau III, au cours de laquelle on suit l'évolution de la densité optique **D** de la solution au cours du temps. Dans les conditions d'analyse, identiques à celles du paragraphe II, seuls la propanone **A** et l'hydroxyiminopropane **B** absorbent le rayonnement.

Tableau III

$\theta = 25^\circ\text{C}$		$[A]_0 = 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$				$[\text{Hydroxylamine}]_0 = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$			
$\text{pH} = 2,0 \text{ (constant)}$		$[B]_0 = 0$				$\text{(sous toutes ses formes)}$			
t (s)	20	60	100	150	200	250	300	350	∞
D	0,060	0,156	0,235	0,319	0,386	0,440	0,483	0,519	0,669

On appellera D_∞ la densité optique de la solution mesurée à $t = \infty$.

1. La densité optique du mélange à un instant **t** donné peut être représentée en fonction de la concentration en propanone, par la relation (1) du paragraphe II. Pourquoi ?
2. La réaction (2) étant totale, quel lien existe-t-il entre **M** et D_∞ ?

3. Ecrire la loi de vitesse de la réaction (2) en considérant qu'elle est d'ordre 1 par rapport à la propanone **A** et d'ordre α inconnu par rapport à l'hydroxylamine **Y** (on appellera **k** la constante de vitesse de cette réaction).
4. En tenant compte du paragraphe I, calculer les concentrations initiale $[Y]_0$ et finale $[Y]_\infty$ en hydroxylamine non ionisée, à partir des données du tableau III.
5. Montrer que, dans ces conditions, il est normal de trouver pour la réaction, un ordre global apparent égal à 1. Ecrire l'expression simplifiée de la vitesse trouvée en III.3. On nommera k' la constante apparente : que représente-t-elle ?
6. A l'aide des données de ce même tableau III, vérifier que l'ordre global apparent est bien 1.
Pour cela :
 - a) Intégrer l'équation établie en III.5.
 - b) Transformer l'expression obtenue au III.6.a) pour exprimer l'évolution de la densité optique **D** en fonction du temps.
 - c) A partir de l'expression obtenue au III.6.b), vérifier graphiquement, que l'ordre global apparent est 1.
 - d) Calculer la constante apparente k' .
7. A partir du tableau IV ci-dessous, rechercher l'ordre partiel α par rapport à l'hydroxylamine. On admettra que les considérations du III.5 restent valables.

Tableau IV

pH (constant)	θ (°C)	$[A]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[B]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{Hydroxylamine}]_0$ (sous toutes ses formes) (mol.L ⁻¹)	k' (s ⁻¹)
2,0	25	$7,53 \cdot 10^{-4}$	0	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$
2,0	25	$5,62 \cdot 10^{-4}$	0	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$

Fin de l'énoncé