



## 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 chalcopyrite**

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

La chalcopyrite, de formule  $\text{CuFeS}_2$ , est un solide qui, traditionnellement, est considéré comme un mélange de  $\text{CuS}$  et  $\text{FeS}$ .

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

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), $\text{CuS}$ .**

- 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 :

**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<sup>3+</sup>**.  
f) Cette réaction peut-elle avoir lieu dans les conditions du I.d) ? Justifier.

## II. Etude de la réaction de l'ion **Fe<sup>3+</sup>** sur **FeS**.

- a) Ecrire la réaction de l'ion **Fe<sup>3+</sup>** 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<sup>3+</sup>** dans les conditions précédentes ? Justifier.  
d) **1g** de **CuS** et **1g** de **FeS** sont mis en contact avec **10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>** d'une solution de **Fe<sup>3+</sup>** de concentration égale à **10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>** et de **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<sup>2+</sup>** et **Fe<sup>2+</sup>** dans la solution dont le volume ne varie pas.

## III. Etude de la lixiviation de la chalcopyrite **CuFeS<sub>2</sub>**

- a) Ecrire l'équation de la réaction globale **R** qui accompagne la lixiviation de **CuFeS<sub>2</sub>** par une solution d'ions **Fe<sup>3+</sup>**.  
b) **2g** de **CuFeS<sub>2</sub>** sont mis en contact avec **10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>** d'une solution de **Fe<sup>3+</sup>** de concentration égale à **10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>** et de **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<sup>2+</sup>** et **Fe<sup>2+</sup>** dans la solution dont le volume ne varie pas.  
c) Peut-on réellement considérer la chalcopyrite **CuFeS<sub>2</sub>** comme un mélange de **FeS** et **CuS** ? Justifier en vous aidant des parties I et II précédentes.

## IV. Régénération des solutions d'ions **Fe<sup>2+</sup>**.

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

## V. Procédé de lixiviation

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

### Données :

Potentiels standards :

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

Constantes d'équilibre :

$$\xrightarrow{\text{CuS}} \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad K_1 = 6,31 \cdot 10^{-36}$$

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

$$\xrightarrow{\text{FeS}} \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad K_2 = 6,31 \cdot 10^{-18}$$

$$E_3^0 \quad O_{2gaz} / H_2O : 1,230 \text{ V}$$

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

$$E_4^0 \quad HSO_4^- / S^{2-} : 0,133 \text{ V}$$

Le symbole  $\xrightarrow{\text{CuS}}$  indique un état solide.

Masse atomique (g.mol<sup>-1</sup>) : 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 :  $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

### **I. Hydroxylamine et ion hydroxylaminium**

En milieu aqueux, à **pH** acide, l'hydroxylamine **NH<sub>2</sub>OH** est susceptible de fixer selon un équilibre instantané, un proton pour donner l'ion hydroxylaminium **NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>** (réaction de protonation).

1. Donner la forme de Lewis des deux espèces **NH<sub>2</sub>OH** et **NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>**.
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<sub>3</sub>** et **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**).

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	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>NH<sub>2</sub>OH</b>	- 90,71	- 23,35
<b>NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup></b>	- 128,30	- 57,61
<b>H<sup>+</sup></b>	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<sub>A</sub>** du couple **NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup> / NH<sub>2</sub>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.

$\varepsilon_i$  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 **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  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$ , pour une longueur d'onde du rayonnement  $\lambda$ .

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 **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.

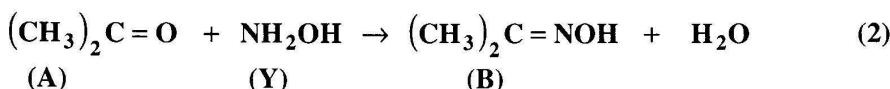
$$\mathbf{D} = \mathbf{M} + \mathbf{N}[\mathbf{A}] \quad (1)$$

**M** et **N** sont deux constantes pour la série de mesures, que l'on exprimera en fonction de  $n_T$ ,  $V$ ,  $I$ ,  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$ .

2. A l'aide du tableau II, vérifier la relation (1), en traçant  $\mathbf{D}$  en fonction de  $\mathbf{X}_A$ , et calculer  $\mathbf{M}$ .
  3. Quel est le sens physique de  $\mathbf{M}$  ?

### 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 ( $\text{HY}^+$ ) 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

$\theta = 25^\circ \text{C}$	$[\text{A}]_0 = 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{Hydroxylamine}]_0 = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
$\text{pH} = 2,0 \text{ (constant)}$	$[\text{B}]_0 = 0$	(sous toutes ses formes)

On appellera  $D_\infty$  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  $D_\infty$  ?

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  $\alpha$  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 :
- Intégrer l'équation établie en III.5.
  - Transformer l'expression obtenue au III.6.a) pour exprimer l'évolution de la densité optique **D** en fonction du temps.
  - A partir de l'expression obtenue au III.6.b), vérifier graphiquement, que l'ordre global apparent est 1.
  - Calculer la constante apparente **k'**.
7. A partir du tableau IV ci-dessous, rechercher l'ordre partiel  $\alpha$  par rapport à l'hydroxylamine. On admettra que les considérations du III.5 restent valables.

Tableau IV

pH (constant)	$\theta$ (°C)	$[A]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[B]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[$ Hydroxylamine $]_0$ (sous toutes ses formes) (mol.L <sup>-1</sup> )	$k'$ (s <sup>-1</sup> )
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**