

SESSION 2000

MP010



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 chalcopryrite**

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

La chalcopryrite, 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 chalcopryrite, 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  $25^\circ\text{C}$ . 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 :

$$\text{pH} = 0$$

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

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

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

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

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

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

- a) Ecrire la réaction de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  sur  $\text{FeS}$  en vous inspirant des résultats précédents.  
 b) Calculer sa constante d'équilibre.  
 c) Vous paraît-il plus facile de mettre en solution  $\text{FeS}$  ou  $\text{CuS}$  par action d'une solution d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans les conditions précédentes ? Justifier.  
 d)  $1\text{g}$  de  $\text{CuS}$  et  $1\text{g}$  de  $\text{FeS}$  sont mis en contact avec  $10^{-4}\text{m}^3$  d'une solution de  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution dont le volume ne varie pas.

## III. Etude de la lixiviation de la chalcopyrite $\text{CuFeS}_2$

- a) Ecrire l'équation de la réaction globale  $\mathbf{R}$  qui accompagne la lixiviation de  $\text{CuFeS}_2$  par une solution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ .  
 b)  $2\text{g}$  de  $\text{CuFeS}_2$  sont mis en contact avec  $10^{-4}\text{m}^3$  d'une solution de  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\mathbf{R}$  est terminée, c'est à dire lorsque le réactif en défaut est totalement consommé. Donner également les concentrations des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution dont le volume ne varie pas.  
 c) Peut-on réellement considérer la chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$  comme un mélange de  $\text{FeS}$  et  $\text{CuS}$  ? Justifier en vous aidant des parties I et II précédentes.

## IV. Régénération des solutions d'ions $\text{Fe}^{2+}$ .

- 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  $0,21\text{ bar}$ .  
 c) Ecrire la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{T}_{\text{ox}}$  et une forme réduite notée  $\text{T}_{\text{red}}$ . 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 chalcopirite montrant que la bactérie est régénérée sous forme oxydée dans le processus.

**Données :**

Potentiels standards :

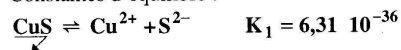
$$E_1^0 \quad \text{H}^+ / \text{H}_{2\text{gaz}} : 0,000 \text{ V}$$

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

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

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

Constantes d'équilibre :



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

Le symbole  $\downarrow$  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  $\text{NH}_2\text{OH}$  est susceptible de fixer selon un équilibre instantané, un proton pour donner l'ion hydroxylaminium  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  (réaction de protonation).

1. Donner la forme de Lewis des deux espèces  $\text{NH}_2\text{OH}$  et  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ .
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  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ ).

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                   | $\Delta_f H^\circ$<br>( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $\Delta_f G^\circ$<br>( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|--------------------------|---|---|
| $\text{NH}_2\text{OH}$   | -90,71  | -23,35  |
| $\text{NH}_3\text{OH}^+$ | -128,30   | -57,61  |
| $\text{H}^+$             | 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  $\text{pK}_A$  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.

$\varepsilon_i$  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  $25^\circ\text{C}$  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  $\varepsilon_A$  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  $\text{pH} = 2,0$ .

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

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   |
| <b>D</b>        | 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**.

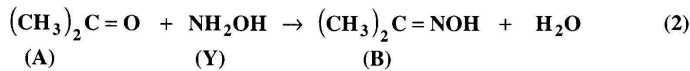
$$D = M + N[A] \quad (1)$$

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

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 ( $\text{HY}^+$ ) 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

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

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

- 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 ?
- 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<br>(constant) | $\theta$<br>(°C) | $[A]_0$<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | $[B]_0$<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | $[\text{Hydroxylamine}]_0$<br>(sous toutes ses formes)<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | $k'$<br>(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