Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2000, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : lixiviation de la chalcopyrite
- Partie 2 : action de l'hydroxylamine sur la propanone

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2000/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

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 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 $\mathbf{CuFeS_2}$, 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 chalcopyrite, sous forme de $\mathbf{Cu^{2+}}$ et $\mathbf{Fe^{2+}}$. Le réactif d'attaque est une solution de $\mathbf{Fe^{3+}}$.

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.

a) Ecrire l'équation de demi-réaction électronique associée au couple $\mathbf{HSO_4^-/CuS}$.

b) Calculer le potentiel standard correspondant.

c) Ecrire l'équation de demi-réaction électronique associée au couple $\mathbf{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

d) Donner les valeurs des potentiels d'oxydoréduction pour les couples précédents, dans les conditions suivantes :

$\mathbf{pH = 0}$

$\mathbf{\left[HSO_4^-\right] = 10^{-2} mol \cdot L^{-1}}$

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

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

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

Tournez la page S.V.P.

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 $10^{-2} mol.L^{-1}$ 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^{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 $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ 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^{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 O_{2gaz}/H_2O.

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^{2+} et O_{2gaz}.

d) Cette réaction peut-elle avoir lieu pour les conditions initiales : $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-2} mol\ L^{-1}$? 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 O_{2gaz}/H_2O, Fe^{3+}/Fe^{2+} et T_{ox}/T_{red}.

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 H^+/H_{2gaz} : **0,000 V**

E_2^0 Fe^{3+}/Fe^{2+} : **0,771 V**

E_3^0 O_{2gaz}/H_2O : **1,230 V**

E_4^0 HSO_4^-/S^{2-} : **0,133 V**

Constantes d'équilibre :

$\underset{\searrow}{CuS} \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$ $K_1 = 6{,}31\ 10^{-36}$

$\underset{\searrow}{FeS} \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-}$ $K_2 = 6{,}31\ 10^{-18}$

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

Le symbole $\underset{\searrow}{\quad}$ indique un état solide.

Masse atomique $\left(g.mol^{-1}\right)$: **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 : $\mathbf{R = 8{,}32\ J\ .\ mol^{-1}\ .\ K^{-1}}$

$\mathbf{T(K) = \theta(°C) + 273}$

I. Hydroxylamine et ion hydroxylaminium

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

1. Donner la forme de Lewis des deux espèces $\mathbf{NH_2OH}$ et $\mathbf{NH_3OH^+}$.

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 $\mathbf{NH_3}$ et $\mathbf{NH_4^+}$).

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	$\Delta_f H°$ $\left(\mathbf{kJ.mol^{-1}}\right)$	$\Delta_f G°$ $\left(\mathbf{kJ.mol^{-1}}\right)$
$\mathbf{NH_2OH}$	− 90,71	− 23,35
$\mathbf{NH_3OH^+}$	− 128,30	− 57,61
$\mathbf{H^+}$	0,00	0,00

où $\Delta_f H°$ et $\Delta_f G°$ 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 $\mathbf{pK_A}$ du couple $\mathbf{NH_3OH^+/NH_2OH}$ 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 :*

$$D = \Sigma D_i$$

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

On considère deux espèces : la propanone de formule $(CH_3)_2C=O$ que l'on appellera **A** et l'hydroxyiminopropane de formule $(CH_3)_2C=NOH$ 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 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 **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

Tournez la page S.V.P.

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

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

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**.

$$\underset{(A)}{(CH_3)_2C=O} + \underset{(Y)}{NH_2OH} \rightarrow \underset{(B)}{(CH_3)_2C=NOH} + H_2O \qquad (2)$$

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

$\theta = 25°C$		$[A]_0 = 8{,}83.10^{-4}$ mol.L^{-1}				$[\text{Hydroxylamine}]_0 = 2{,}69.10^{-2}$ mol.L^{-1}			
pH = 2,0 (constant)		$[B]_0 = 0$				(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 $[\mathbf{Y}]_0$ et finale $[\mathbf{Y}]_\infty$ 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 $\mathbf{k'}$ 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 $\mathbf{k'}$.

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})	$\mathbf{k'}$ (s^{-1})
2,0	25	$7{,}53.10^{-4}$	0	$2{,}05.10^{-2}$	$3{,}23.10^{-3}$
2,0	25	$5{,}62.10^{-4}$	0	$1{,}42.10^{-2}$	$2{,}25.10^{-3}$

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Réactions acide-base
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp