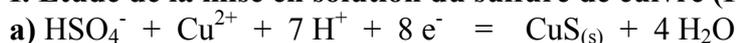


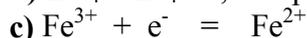
*Si vous notez des erreurs, merci de nous les signaler.*

## Partie 1 – Lixiviation de la chalcoppyrite

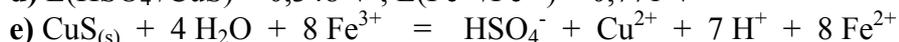
### I. Étude de la mise en solution du sulfure de cuivre (II), CuS.



b)  $E^{\circ}_4 = E^{\circ}_4 + 0,059 \cdot \text{p}K_{s1}/8 = 0,393 \text{ V}$

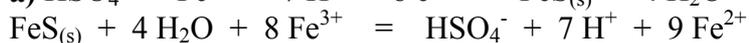
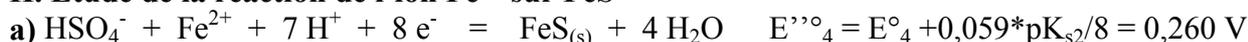


d)  $E(\text{HSO}_4^-/\text{CuS}) = 0,348 \text{ V}$  ;  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$



f)  $E(\text{HSO}_4^-/\text{CuS}) < E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  : CuS est le réducteur le plus fort et  $\text{HSO}_4^-$  est l'oxydant le plus fort. Cette réaction est possible et facile thermodynamiquement.

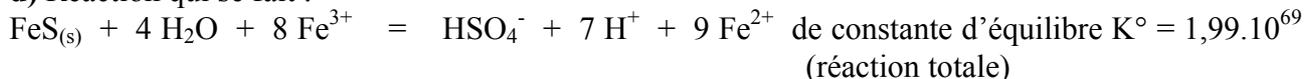
### II. Étude de la réaction de l'ion $\text{Fe}^{3+}$ sur FeS



b)  $\log K^{\circ} = 8 \cdot (E^{\circ}_2 - E^{\circ}_4) / 0,059 = 69,3$

c) Avec CuS, on aurait  $\log K^{\circ} = 8 \cdot (E^{\circ}_2 - E^{\circ}_4) / 0,059 = 51,3$ , donc FeS réagit plus facilement que CuS.

d) Réaction qui se fait :



$1,14 \cdot 10^{-2} \quad 10^{-3}$  (quantités introduites)

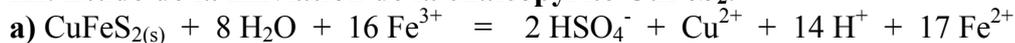
$1,13 \cdot 10^{-2}$  moles de FeS restent, soit une masse  $m(\text{FeS})_{\text{restant}} = 0,991 \text{ g}$  (**ce qui ne présente aucun intérêt !!**)

$[\text{Fe}^{2+}] = (9/8) \cdot 10^{-2} = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 7,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$  en utilisant la constante  $K^{\circ}$ .

La réaction  $\text{CuS}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{Fe}^{3+} = \text{HSO}_4^- + \text{Cu}^{2+} + 7 \text{H}^+ + 8 \text{Fe}^{2+}$  qui se fait très peu puisqu'il n'y a pratiquement plus de  $\text{Fe}^{3+}$ , satisfait  $K^{\circ}$ . Avec les conditions numériques pour le pH et  $[\text{HSO}_4^-]$ , on obtient alors  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,14 \cdot 10^{-20} \text{ mol/L}$  : le sulfure de cuivre n'a pas été attaqué et  $m(\text{CuS})_{\text{restant}} = 1 \text{ g}$ .

Rem : on notera la cohérence des chiffres significatifs et unités fournis par l'énoncé : 1,230 V ; 0,771 V ; 0,133 V ; 1g ;  $10^{-4} \text{ m}^3$  ;  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; pH = 0 ; ...

### III. Étude de la lixiviation de la chalcoppyrite $\text{CuFeS}_2$ .



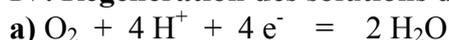
b) Compte tenu des masses molaires, la quantité de  $\text{CuFeS}_{2(s)}$  introduite est de  $1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  alors que la quantité d'ions fer(III) introduite est de  $10^{-3} \text{ mol}$  : tous les ions seront consommés dans une réaction que l'on peut considérer comme totale.

On aura donc  $n(\text{CuFeS}_{2(s)})_{\text{restant}} = 1,09 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}/16 = 1,084 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  pour une masse  $m(\text{CuFeS}_{2(s)})_{\text{restant}} = 1,99 \text{ g}$ . On aura  $n(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-3}/16 \text{ mol}$ , soit  $[\text{Cu}^{2+}] = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] = 17$ .  $[\text{Cu}^{2+}] = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

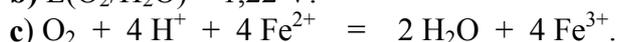
c) **Ce qu'il est possible de dire, c'est que mettre des ions fer(III) en défaut ne risque pas de détruire la chalcoppyrite....**

De plus, il nous semblait que deux réactions concurrentes ne conduisent pas à une équation-bilan qui soit l'addition des deux réactions séparées....

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



b)  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,22 \text{ V}$ .



d)  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V} < E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  :  $\text{O}_2$  est l'oxydant le plus fort qui réagira avec  $\text{Fe}^{2+}$ , le réducteur le plus fort : cette réaction est tout à fait envisageable.

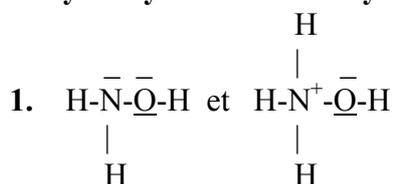
e) On remplacera une réaction lente par au moins deux réactions rapides, mais possibles : il est nécessaire que le potentiel du couple  $T_{\text{ox}}/T_{\text{red}}$  soit compris entre  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$  et  $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,22 \text{ V}$ .

#### V. Procédé de lixiviation

$\text{Fe}^{2+} + T_{\text{ox}} = \text{Fe}^{3+} + T_{\text{red}}$  suivie de  $T_{\text{red}} + \text{O}_2 = T_{\text{ox}} + \text{H}_2\text{O}$  régénère bien la bactérie sous forme oxydée.

### Partie 2 – Action de l'hydroxylamine sur la propanone

#### I. Hydroxylamine et ion hydroxylaminium



2. La théorie VSEPR donne  $\text{AX}_3\text{E}$  pour le premier et  $\text{AX}_4$  pour le second. Ce sont deux formes tétraédriques.

3.  $\Delta_r G^0 = \sum_{v_i} \Delta_f G^0 = -RT \ln K^0$  soit  $K^0 = 1,00 \cdot 10^6$  pour  $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

4.  $K_A$  est la constante relative à l'équation dans l'autre sens, donc  $K_A = 1/K^0$ .

5. Il faut  $\text{pH} < 4,7$ .

#### II. Loi de Beer-Lambert

1.  $D = \epsilon_B l c_B / V + l(\epsilon_A - \epsilon_B)[A]$ .

2.  $D = 0,669 - 0,657 X_A$  avec  $r = -0,9999999922$  : c'est une droite parfaite.

3.  $M = 0,669$  représente l'absorbance de B pur à la concentration maximale.

#### III. Action de l'hydroxylamine sur la propanone

1.  $D = \sum \epsilon_i l c_i$  s'écrit  $D = \epsilon_A l[A] + \epsilon_B l[B] = M + N[A]$  puisque  $[A] + [B] = [A]_0$ .

2. On a  $M = D_\infty$ .

3.  $v = k.[A].[Y]^\alpha$ .

4.  $[Y]_0 = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Y]_\infty = 2,69 \cdot 10^{-2} - 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 2,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

5.  $[Y]$  ne varie pas de plus de 3,5% : on pourra prendre  $[Y]$  constante d'où  $v = k'.[A]$  avec  $k' = k.[Y]^\alpha$ .

$k'$  représente la constante de vitesse consécutive à une dégénérescence de l'ordre de la réaction.

6.a.  $v = k'.[A] = -d[A]/dt$  donne  $\ln([A]/[A]_0) = -k'.t$ .

6.b. Comme  $[A] = (D - D_\infty)/N$ , on aura  $\ln(D_\infty - D) = \text{cste} - k'.t$ .

6.c. On obtient  $\ln(D_\infty - D) = -0,4119 - 4,243 \cdot 10^{-3} \cdot t$  avec  $r = 0,9999951$  attestant d'une droite de très bonne qualité.

6.d.  $k' = 4,243 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

7.  $k' = k.[Y]^\alpha = k.[Y]_0^\alpha$  d'où  $k'_1/k'_2 = ([Y]_{01}/[Y]_{02})^\alpha$ . On obtient  $\alpha = 0,985$  soit  $\alpha = 1$ .

Rem : ce résultat est tout à fait compatible avec la valeur de  $k'$  obtenue au 6.d.