

Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.

## **ETUDE DU CUIVRE ET DE SES MINERAIS**

---

### **I. Etude de minerais complexes (47% des points)**

Le cuivre est un élément présent dans des minerais complexes. Il faut donc le séparer d'autres métaux présents dans ce même minerai. Dans le problème suivant, on étudie les bases des traitements effectués dans ce but, sur certains minerais cuprifères.

#### **1. Séparation du cuivre et du cobalt**

Il s'agit de traiter une solution de sulfates de cuivre et de cobalt. On procède par précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

On considère un cation métallique  $M^{2+}$  dont l'hydroxyde  $M(OH)_2$  est insoluble, de constante de solubilité :  $K_s$ .

1.1. Exprimer la solubilité  $S$  de l'hydroxyde en fonction de  $[H_3O^+]$  et  $pS$  en fonction du pH.

1.2. Applications numériques :

Hydroxyde de cuivre ( $pK_{s1} = 18,8$ ), et hydroxyde de cobalt ( $pK_{s2} = 14,8$ ).

1.3. Montrer qu'il existe une zone de pH dans laquelle il est possible de précipiter 99,9 % du cuivre, sans précipiter plus de 0,1 % du cobalt, à partir d'une solution initiale à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Cu^{2+}$ , et  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Co^{2+}$ .

#### **2. Minerais complexes**

Une opération pyrométallurgique effectuée sur le minerai conduit à un mélange solide contenant du cuivre, du cobalt et du manganèse : la connaissance des diagrammes potentiel =  $f(\text{pH})$  correspondant à ces éléments permet d'étudier son traitement.

##### **2.1. Diagramme simplifié du cuivre**

2.1.1. Tracer, sur la feuille annexe fournie, le diagramme  $E = f(\text{pH})$  simplifié du cuivre. On indiquera les équations des segments de droites.

*Hypothèses, et données thermodynamiques*

On ne considère pas le degré (+ I) d'oxydation du cuivre, mais seulement les degrés 0 et (+ II).

$E^\circ (Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = + 0,34 \text{ V}$  ;  $pK_s(Cu(OH)_2) = 18,8$  ;

Concentration des espèces solubles :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.1.2. Placer, sur le diagramme, les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques contenant du cuivre.

##### **Données réunies dans l'annexe**

a. Diagramme simplifié du cobalt (il n'est pas demandé d'établir les équations des frontières) :

*Hypothèses, et données thermodynamiques*

$E^\circ (Co^{2+}/Co_{(s)}) = - 0,28 \text{ V}$  ;  $E^\circ (Co^{3+}/Co^{2+}) = + 1,80 \text{ V}$  ;

$pK_s(Co(OH)_2) = 14,8$  ;  $pK_s(Co(OH)_3) = 40,5$ .

Concentration des espèces solubles :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

b. Diagramme simplifié du manganèse (il n'est pas demandé d'établir les équations des frontières) :

Hypothèses, et données thermodynamiques

Le manganèse présente trois degrés d'oxydation : 0, (+ II), (+ IV).

$E^\circ (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,17 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+}) = +1,23 \text{ V}$  ;  $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,8$  ;

Concentration des espèces solubles :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'espèce  $\text{MnO}_2$  est *insoluble*, quelque soit le pH.

## 2.2. Traitement du mélange

On dispose des réactifs suivants :

- Acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}^-$ ), en solution concentrée.  $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$ .

- Carbonate de sodium ( $2 \text{ Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), solide, soluble dans l'eau.

$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$  ;  $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ .

On souhaite proposer un procédé permettant d'obtenir, à partir du mélange solide cuivre-cobalt-manganèse, les trois métaux séparés, au moyen d'opérations chimiques suffisamment simples pour pouvoir être mises en œuvre industriellement.

Remarque : On admet, pour simplifier, que l'acide sulfurique est un *diacide fort*.

2.2.1. Déterminer l'équation de la frontière  $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$  en supposant que  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ . Représenter, sur le diagramme  $E = f(\text{pH})$ , la droite correspondante. En déduire qu'un des métaux du mélange *n'est pas attaqué* par l'acide sulfurique. Ce métal est récupéré par filtration. La solution résiduelle est traitée comme indiqué à la question 2.2.5.

2.2.2. Tracer, sur l'annexe, les frontières séparant les différents domaines mettant en jeu l'élément chlore, pour un  $\text{pH} > 2$  : pour ces valeurs de pH, on admet que le dichlore se dismute.

Données thermodynamiques

$E^\circ (\text{HClO}/\text{Cl}^-) = +1,50 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = +1,73 \text{ V}$ .

2.2.3. Indiquer les espèces chimiques stables dans les différents domaines.

2.2.4. Qu'est-ce qu'une réaction de dismutation ? Donner le bilan de la réaction de dismutation du dichlore, en milieu très acide, puis en milieu très basique. Calculer, dans ces deux cas, la constante de la réaction de dismutation. Conclusion ?

Données thermodynamiques

$E^\circ (\text{HClO}/\text{Cl}_2) = +1,63 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$ .

2.2.5. Montrer qu'en imposant à la solution résiduelle de la question 2.2.1 un pH convenablement choisi, en présence de l'élément chlore sous une forme qu'on précisera, il est possible d'oxyder et faire précipiter une seule des deux espèces chimiques métalliques présentes dans cette solution ; ce précipité est isolé par filtration. Sous quelle forme chimique se trouve l'autre espèce métallique dans la solution résiduelle ?

2.2.6. En utilisant le diagramme potentiel-pH, montrer alors que le fait d'imposer à la solution résiduelle de la question 2.2.5 un pH basique, en présence d'un excès d'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , permet alors d'obtenir une espèce purifiée du troisième métal de l'alliage ; quel est ce composé ? Justifier.

## II. Analyse d'un laiton (36% des points)

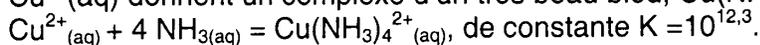
Le cuivre est un des métaux présents dans les laitons, alliages de cuivre et de zinc couramment utilisés. Généralement, ces métaux sont accompagnés d'autres éléments en faibles quantités :

Pb, As...

On envisage ici de doser le cuivre présent dans un laiton.

### 1. Préliminaires : le complexe « bleu céleste » ou « liqueur de Schweitzer »

En présence de molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$  en quantité suffisante, les ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  donnent un complexe d'un très beau bleu,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ , selon l'équation (1) :



On place, dans un bécher, 90 mL d'une solution d'ions  $\text{Cu}(\text{II})$  à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A l'instant initial, on y ajoute 10 mL d'une solution ammoniacale, à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ .

1.1. Déterminer le pH initial, juste après mélange des deux solutions. On donne :

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2.$$

1.2. Donner la définition de l'affinité chimique  $A$ , ainsi que le critère d'évolution spontanée d'un système chimique. Déterminer le quotient réactionnel initial  $Q_{r,i}$  de la réaction (1) et en déduire le sens d'évolution spontanée du système.

1.3. Effectuer un bilan de matière : déterminer  $x_{\text{eq}}$ , concentration en complexe à l'équilibre.

1.4. Calculer  $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]_{\text{eq}}$ . Conclusion : existe-t-il des ions  $\text{Cu}(\text{II})$  « libres » en présence du complexant  $\text{NH}_3(\text{aq})$  ?

1.5. Justifier alors l'utilisation de ce complexe pour la détection de traces de  $\text{Cu}(\text{II})$  en solution aqueuse.

### 2. Dosage du cuivre dans un laiton

On suppose que le laiton étudié contient uniquement du cuivre et du zinc, sans impuretés.

On pèse une quantité connue de laiton (150 mg dans notre cas). Ce laiton contient autant de quantité de matière de zinc que de cuivre. Ce matériau est placé dans 10 mL d'une solution d'acide nitrique « fumant » ( $18 \text{ mol.L}^{-1}$ ), dans laquelle **on suppose que seul le cuivre subit l'oxydation**. L'expérimentateur ajoute 350 mL d'eau et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée (dont on ne tient pas compte par la suite).

La solution ionique ainsi obtenue est électrolysée entre électrodes de platine : l'élément cuivre est récupéré sous forme de cuivre métallique sur la cathode.

Afin d'être sûr que l'électrolyse est arrivée à son terme, et qu'il n'y ait plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  en solution, on ajoute un excès d'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans le milieu électrolysé. En présence de traces d'ions cuivriques, il se forme le complexe de couleur « bleu céleste », caractéristique, vu en 1.

2.1. Déterminer le pH de la solution de 360 mL avant l'attaque du cuivre, l'acide nitrique étant supposé fort.

2.2. Déterminer le nombre  $n(\text{Cu})$  de moles de cuivre présentes dans l'échantillon pesé, ainsi que leur masse  $m_T(\text{Cu})$ .

Données numériques :  $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Zn}) = 65,37 \text{ g.mol}^{-1}$

2.3. Ecrire l'équation de la réaction (2) d'attaque du cuivre par l'acide nitrique, sachant que les couples rédox en jeu sont  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  et  $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{aq})$ . Déterminer sa constante  $K^\circ_T$ . Conclusion ?

Données numériques :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ .

2.4. Au cours de la manipulation, on voit apparaître au-dessus de la solution un gaz roux caractéristique : le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . Pouvez-vous expliquer sa présence ?

2.5. A la fin de l'électrolyse, on ajoute 40 mL d'une solution ammoniacale à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Calculer le pH de la solution obtenue, avant la formation du complexe « bleu céleste ».

2.6. Pour que la coloration bleue soit visible, il faut que la concentration en complexe soit supérieure ou égale à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . On suppose que tout l'azote apporté par la solution ammoniacale est disponible, directement ou indirectement, sous forme de  $\text{NH}_3$ . Quelle concentration minimale d'ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  cette méthode permet-elle de détecter dans notre cas ? Dans ces conditions, quelle est la valeur de la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  après complexation ? Conclusion :

### III. La liqueur de Fehling (17% despoints)

L'élément cuivre est présent dans certains réactifs comme la liqueur de Fehling, destinée à mettre en évidence le caractère réducteur des aldéhydes dont fait partie le glucose, de formule brute  $C_6H_{12}O_6$ , sucre présent dans l'organisme. Cette « liqueur » a servi jadis à doser le glucose présent dans les urines. On utilise actuellement une méthode enzymatique (glucose-oxydase), associée à un dosage colorimétrique.

#### 1. Composition de la liqueur de Fehling

On l'obtient à partir des deux solutions initiales suivantes :

- *Solution n° 1 :*

Sulfate de cuivre hydraté :  $CuSO_4, nH_2O$  : 35 g  
Acide sulfurique  $H_2SO_4$ , 18 mol.L<sup>-1</sup> : 5 mL  
Eau distillée : quantité suffisante pour 1 Litre

Le sulfate de cuivre hydraté se dissocie ~~entièrement~~ à température ambiante, dans la solution, donnant des ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$ ,  $SO_4^{2-}_{(aq)}$  et des molécules d'eau

La masse volumique du sulfate de cuivre utilisé est de  $\rho = 2,284 \text{ g.cm}^{-3}$ , et son volume molaire vaut :  $V_m = 109,28 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ .

1.1. Déterminer la valeur de  $n$  dans la formule du sulfate de cuivre hydraté.

*Données numériques*

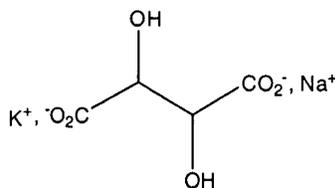
Masses molaires :  $M(K) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(Cu) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(Na) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(S) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ .

1.2. Calculer le pH de la solution n° 1. Pourquoi doit-on opérer en milieu acide ? On donne le produit de solubilité :  $K_s(Cu(OH)_2) = 10^{-18,6}$ .

1.3. Indiquer le pH maximum à ne pas dépasser si l'on souhaite que la solution reste limpide.

- *Solution n° 2 :*

Tartrate double de sodium et de potassium, noté NaLK : 200g  
Hydroxyde de sodium NaOH : 400 g  
Eau distillée : quantité suffisante pour 1 Litre



Tartrate double de sodium et de potassium, NaLK, composé ionique contenant les ions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $L^{2-}$ .

La liqueur de Fehling est obtenue par le mélange, volume à volume, des deux solutions aqueuses précédentes : on obtient une solution globalement très basique, dans laquelle le cuivre est complexé sous forme de tartrate de cuivre :  $CuL_4^{6-}$ .

#### 2. Utilisation de la liqueur de Fehling

Au cours du dosage, par la liqueur de Fehling, du sucre dans les urines, le glucose réduit l'élément cuivre du tartrate de cuivre  $\text{CuL}_4^{6-}$  ; on obtient de l'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ , solide rouge (et des ions  $\text{L}^{2-}$ ).

2.1. En milieu basique, la demi-équation-redox concernant le glucose est la suivante :



Ecrire l'autre demi-équation redox, en milieu basique.

2.2. Ecrire alors le bilan de la réaction d'oxydo-réduction.

2.3. Pour ne pas être considéré comme diabétique, la teneur acceptable, en glucose, doit être inférieure à  $1,26 \text{ g.L}^{-1}$  dans le sang.

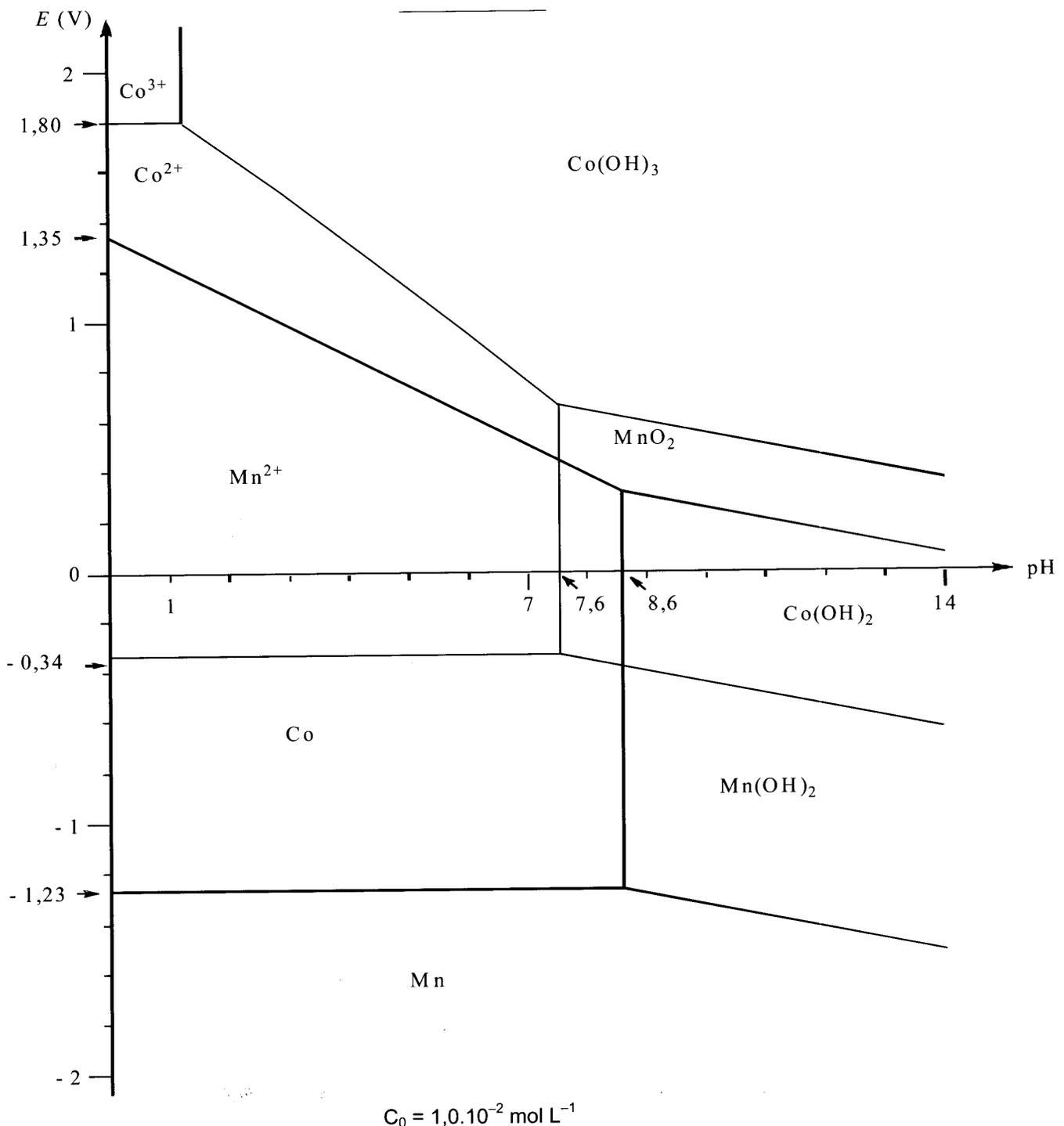
A partir d'un échantillon de 10 mL d'urine, on recueille 8 mg d'oxyde cuivreux.

Déterminer la teneur en sucre des urines testées.

2.4. Conclusion : en supposant que le résultat trouvé peut se transposer au sang, y a-t-il hyperglycémie ?

**Diagramme  $E = f(\text{pH})$  simplifié du cobalt et du manganèse**

10PT19



**A COMPLETER SELON LES INDICATIONS DE L'ENONCE**