PARTIE B

AVERTISSEMENT : *Aucune connaissance spécifique sur les propriétés chimiques du cuivre et du zinc n'est nécessaire pour traiter ce problème. Les différentes parties du texte sont largement indépendantes. Le cas échéant, on pourra admettre sans démonstration les équations données dans le texte. Enfin, dans tout le problème, les concentrations seront notées [ ] et exprimées en* $mol.m^{-3}$. *On prendra alors comme concentration standard intervenant dans les constantes d'équilibre la valeur suivante :* $c° = 1\ mol.m^{-3}$.

On s'intéresse dans ce problème à la valorisation des minerais sulfurés qui sont une source importante de métaux non ferreux tels que le cuivre et le zinc. Ces minerais peuvent être attaqués en milieu chlorure, ce qui conduit à des solutions aqueuses de cuivre(II) ou de zinc(II) très chargées en ions chlorure et contenant diverses impuretés. Ces ions métalliques doivent être isolés de façon sélective avant d'être électrolysés. Une telle séparation peut se faire par ***extraction liquide-liquide***. On se propose ici d'étudier quelques aspects thermodynamiques et cinétiques d'une telle opération.

I - Préliminaire : l'atome de cuivre et ses complexes

I-1 Justifier la configuration électronique du cuivre dans son état fondamental : [Ar] C_5H_5N. A quelle famille d'éléments de la classification périodique appartient le cuivre ?

I-2 Les ions $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ sont paramagnétiques et colorés. Expliquer *brièvement* l'origine de ces deux propriétés.

I-3 L'extraction du cuivre(II) est réalisée par complexation avec des dérivés symétriquement disubstitués de la pyridine, notés dans la suite du problème L (pyridine : composé aromatique, de formule brute C_5H_5N, dont les protons résonnent sous forme de multiplets distincts au-delà de 8 ppm). Un des composés de type L a pour formule brute $C_{11}H_{13}NO_2$ et présente les

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

caractéristiques spectrales suivantes : bande intense IR à 1720 cm^{-1} ; spectre RMN du proton représenté ci-après *(page 5)*.

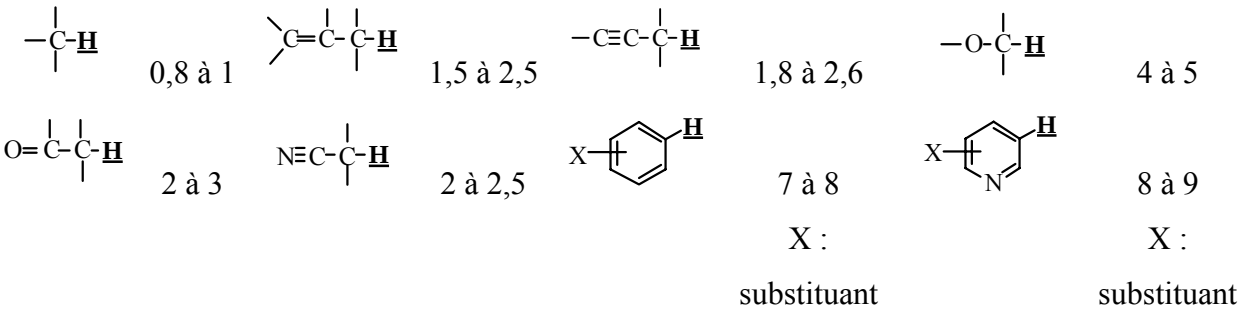
I-3*a* Quelle est la liaison responsable de l'absorption IR indiquée ?

I-3*b* Donner la formule semi-développée du composé $C_{11}H_{13}NO_2$ en interprétant son spectre RMN (on justifiera en particulier la position des substituants sur le noyau de la pyridine).

I-4 Expliquer pourquoi la pyridine et ses dérivés du type L peuvent se coordiner au cuivre(II).

Spectre RMN du proton
du composé ayant pour
formule brute $C_{11}H_{13}NO_2$

Déplacements chimiques de quelques protons caractéristiques (en ppm) :



 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

II - Chimie de base de l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) en milieu chlorure

II-1 Les espèces du cuivre(II) et du zinc(II)

En milieu chlorure, le cuivre(II) et le zinc(II) peuvent exister à la fois sous forme d'ions libres hydratés, notés Cu^{2+} et Zn^{2+} et sous forme de chlorocomplexes *(Figures 1a et 1b)* :

$$Cu^{2+} + j\,Cl^- \rightleftharpoons CuCl_j^{(2-j)} \quad \text{avec } j = 1 \text{ à } 4 \quad \text{et} \quad \beta_j^{Cu} = \frac{\left[CuCl_j^{(2-j)}\right]}{\left[Cu^{2+}\right].\left[Cl^-\right]^j} \qquad (1)$$

$$Zn^{2+} + j\,Cl^- \rightleftharpoons ZnCl_j^{(2-j)} \quad \text{avec } j = 1 \text{ à } 4 \quad \text{et} \quad \beta_j^{Zn} = \frac{\left[ZnCl_j^{(2-j)}\right]}{\left[Zn^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^j} \qquad (2)$$

où β_j^{Cu} et β_j^{Zn} sont les constantes de formation globales dont les valeurs pour le cuivre sont les suivantes : $\beta_1^{Cu} = 8{,}9.10^{-4}$, $\beta_2^{Cu} = 6{,}3.10^{-6}$, $\beta_3^{Cu} = 2{,}0.10^{-12}$ et $\beta_4^{Cu} = 1{,}0.10^{-16}$.

II-1*a* Calculer à l'aide des constantes données ci-dessus les concentrations des espèces du cuivre(II), pour une concentration totale en ions chlorure de 6.10^3 $mol.m^{-3}$ et une concentration totale en cuivre(II) de 10 $mol.m^{-3}$. Identifier à quelles espèces du cuivre(II) se rapporte chacune des trois courbes représentées sur la figure *1a (page 6)*.

II-1*b* Sous quelles formes majoritaires trouve-t-on le cuivre(II) et le zinc(II) en milieu chlorure de concentration supérieure à $2{,}5.10^3$ $mol.m^{-3}$?

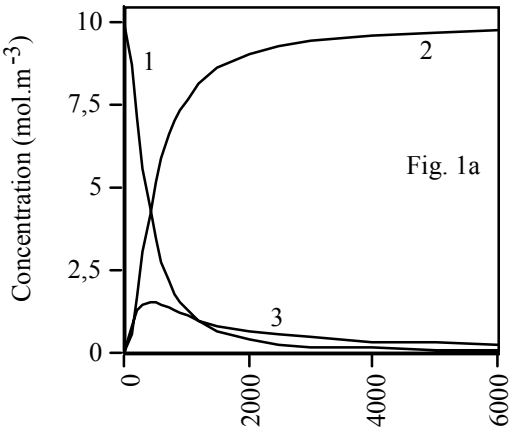
II-2 Les réactions d'extraction

Pour extraire sélectivement le cuivre(II) et le zinc(II), on utilise respectivement des réactifs organiques L et Q, insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans un solvant non miscible à l'eau, l'extraction s'effectuant par formation de chlorocomplexes organiques, $CuCl_2L_2$ et $ZnCl_2Q_2$.

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.



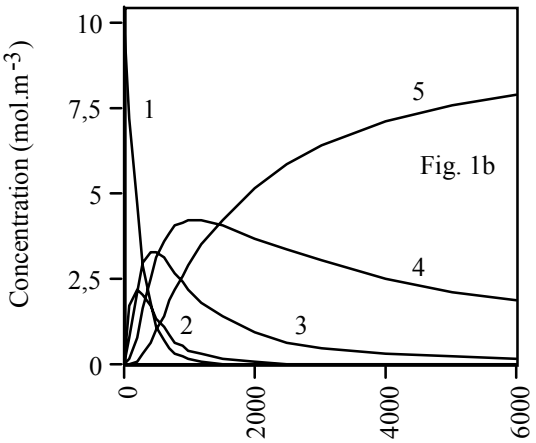


Figure *1a* : Distribution du cuivre(II) (10 $mol.m^{-3}$) entre sa forme Cu^{2+} et ses divers chlorocomplexes, en fonction de la concentration totale des ions chlorure Cl^-
(les courbes correspondant à certains chlorocomplexes sont confondues avec l'axe des abscisses)

Figure *1b* : Distribution du zinc(II) (10 $mol.m^{-3}$) entre sa forme Zn^{2+} et ses divers chlorocomplexes, en fonction de la concentration totale des ions chlorure Cl^- :

(1) Zn^{2+} ; (2) $ZnCl^+$; (3) $ZnCl_2$; (4) $ZnCl_3^-$ et (5) $ZnCl_4^{2-}$

II-2*a* Sachant que les réactifs L et Q existent sous forme de monomères en solution organique, écrire les réactions d'extraction en milieu chlorure de concentration supérieure à $2{,}5.10^3$ $mol.m^{-3}$, en ne prenant en compte que des formes majoritaires du cuivre(II) et du zinc(II). On notera K_{ex} la constante d'équilibre de ces réactions.

Par convention, on utilisera un surlignage pour désigner les espèces en phase organique, et l'absence de surlignage pour les espèces en phase aqueuse. Un exemple de notation est donné ci-dessous, où M désigne un métal.

$$MCl_j^{(2-j)} + 2\,\overline{L} \rightleftharpoons \overline{MCl_2L_2} + (j-2)\,Cl^- \qquad (3)$$

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MCl_2L_2}]\,[Cl^-]^{(j-2)}}{[MCl_j^{(2-j)}]\,[\overline{L}]^2} \qquad j \geq 2 \qquad (4)$$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

II-2*b* Dans les conditions de l'étude, l'allure des courbes représentant le rendement d'extraction en fonction de la concentration des ions chlorure est donnée sur la figure *2*.

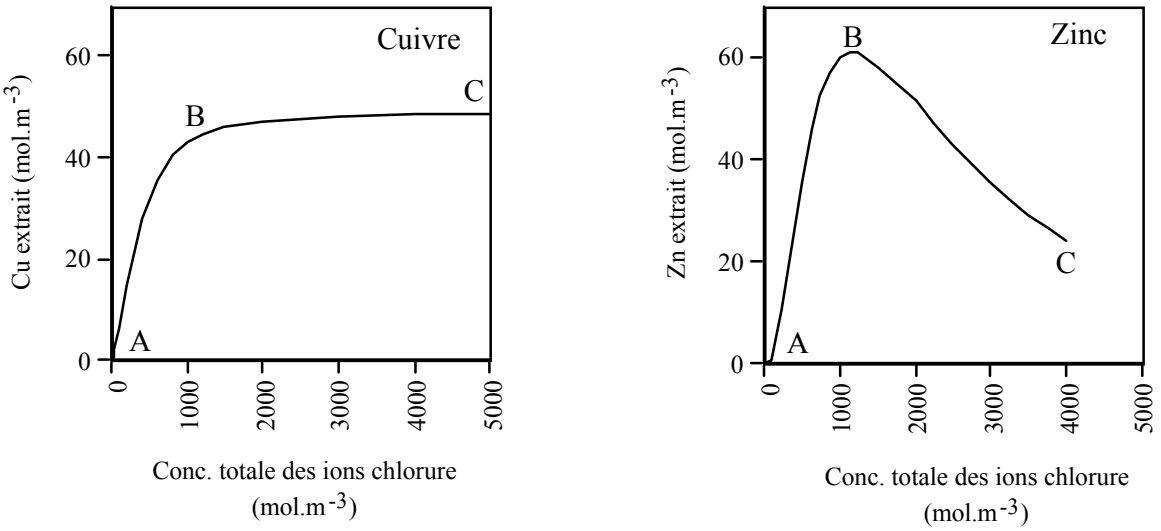


Figure *2* : Influence de la concentration des ions chlorure sur l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) respectivement par les réactifs L et Q, à la même concentration

Justifier, *sans faire de calculs détaillés*, pourquoi l'allure des deux courbes est sensiblement différente, notamment pour ce qui est de leurs parties BC.

II-2*c* En milieu chlorure suffisamment concentré, on admettra que l'extraction du cuivre(II) peut être représentée uniquement par l'équation (5) :

$$CuCl_2 + 2\,\overline{L} \rightleftharpoons \overline{CuCl_2L_2} \qquad (5)$$

$$K_{ex} = \frac{[\overline{CuCl_2L_2}]}{[CuCl_2]\,[\overline{L}]^2} \qquad (6)$$

Dans ces conditions, on observe expérimentalement que la constante K_{ex} varie avec la température selon l'équation (7) :

$$1 / K_{ex} = m\,(1 - 272 / T) \qquad \text{pour } T \in [273, 293] \text{ en K} \qquad (7)$$

où m est un coefficient indépendant de T, mais dont la valeur diminue avec la salinité du milieu (c'est-à-dire la concentration totale en ions).

Un tel phénomène est connu sous le nom de ***d'effet de relargage***.

Quel est le sens de déplacement de l'équilibre (5) lorsque la température varie ? En déduire le signe de l'enthalpie de réaction de (5).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

III- Etude cinétique.

Cette partie étudie l'effet de la température sur la cinétique de l'extraction du cuivre(II) par le ligand organique L en milieu chlorure, dans une cellule à aire d'interface constante (Figure 3, page 8).

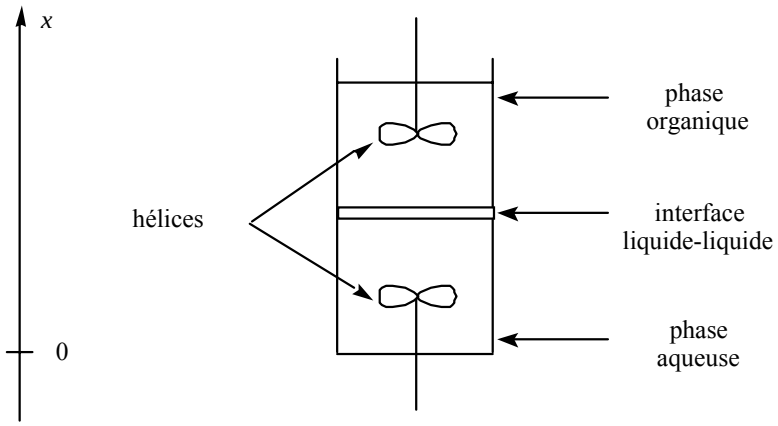


Figure 3 : Cellule à aire d'interface constante

La cellule à aire d'interface constante permet de maintenir plane l'interface liquide-liquide, tandis que la rotation des hélices assure une homogénéisation convenable de chacune des deux phases. En pratique, on mesure la quantité de cuivre(II) qui passe en phase organique en fonction du temps et on exprime le résultat en terme de flux J $\left(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}\right)$ [J = quantité de cuivre transféré par unité d'aire d'interface et par unité de temps].

En réalité, on s'intéresse dans toute la suite au flux initial (noté J_0), mesuré en tout début d'extraction, juste après l'établissement du régime stationnaire. Les courbes expérimentales représentant l'évolution du rapport $J_0(T) / J_0(273\ \text{K})$ en fonction de T sont représentées sur la figure *4*.

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.