

## Mots clés :

- Elaboration, élimination

I- Quelques documents ...Doc 1 - Etapes de l'élaboration du zinc

La plupart des métaux n'existent pas à l'état natif dans la nature. Par exemple, le zinc se présente sous la forme de *sulfure de zinc*  $\text{ZnS}$  (s), constituant entre 4 et 20 % d'un minerai appelé la **blende** ou *sphalérite*, les autres constituants de la blende étant essentiellement du *fer*, du *cuivre* et du *plomb*. Pour obtenir le zinc métallique, il faut donc isoler cet élément des autres constituants de la blende, considérés comme des impuretés. Cela nécessite plusieurs étapes.



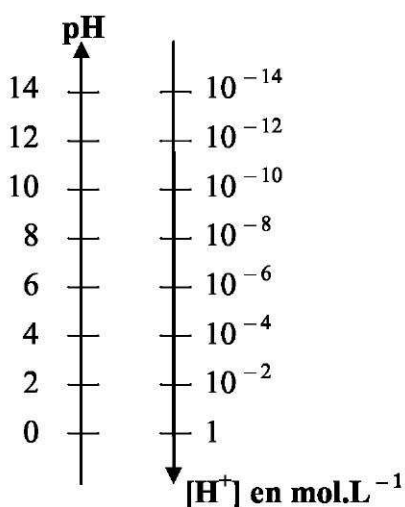
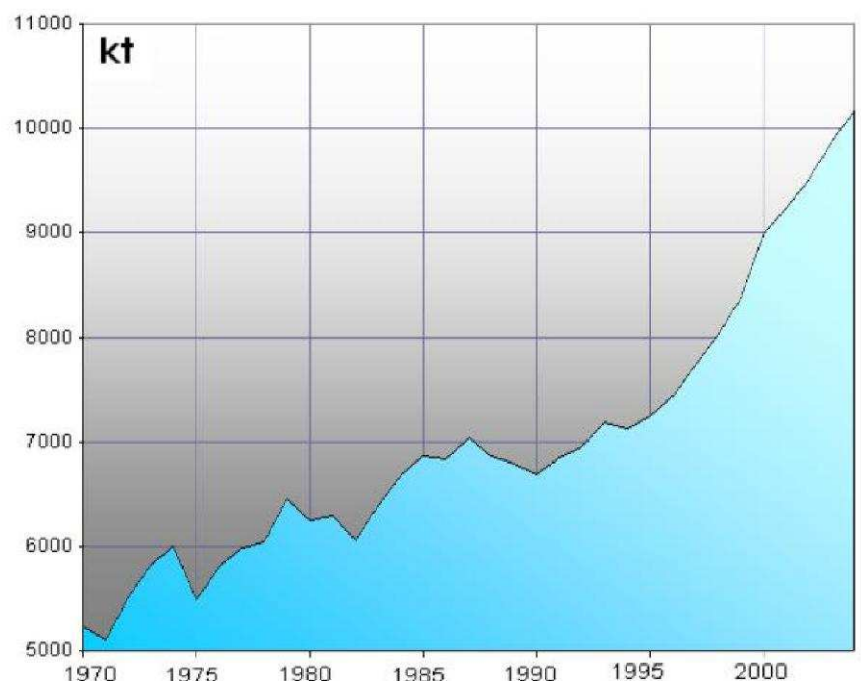
La première étape est le grillage : pour éliminer une grande partie du soufre, la blende est chauffée en présence d'air. Il se forme des oxydes comme  $\text{ZnO}$ (s) ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (s) ,  $\text{CuO}$  (s) ,  $\text{PbO}$  (s) ; le minerai de zinc et ses impuretés, après grillage, est appelée la calcine.

La deuxième étape consiste à dissoudre ces oxydes : on utilise pour cela de l'acide sulfurique concentré (  $2\text{H}^+$ (aq) +  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) ). On parle de lixiviation acide. Seul l'oxyde de plomb reste à l'état solide et est éliminé par filtration. Les autres métaux se retrouvent en solution sous forme d'ions comme  $\text{Zn}^{2+}$  (aq)  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) et  $\text{Cu}^{2+}$  (aq). La réaction mise en jeu est exothermique.

En ajustant le pH de cette solution avec de la soude, seuls les ions  $\text{Fe}^{3+}$  (aq) sont éliminés par précipitation sélective. Le précipité formé s'appelle la jarosite.

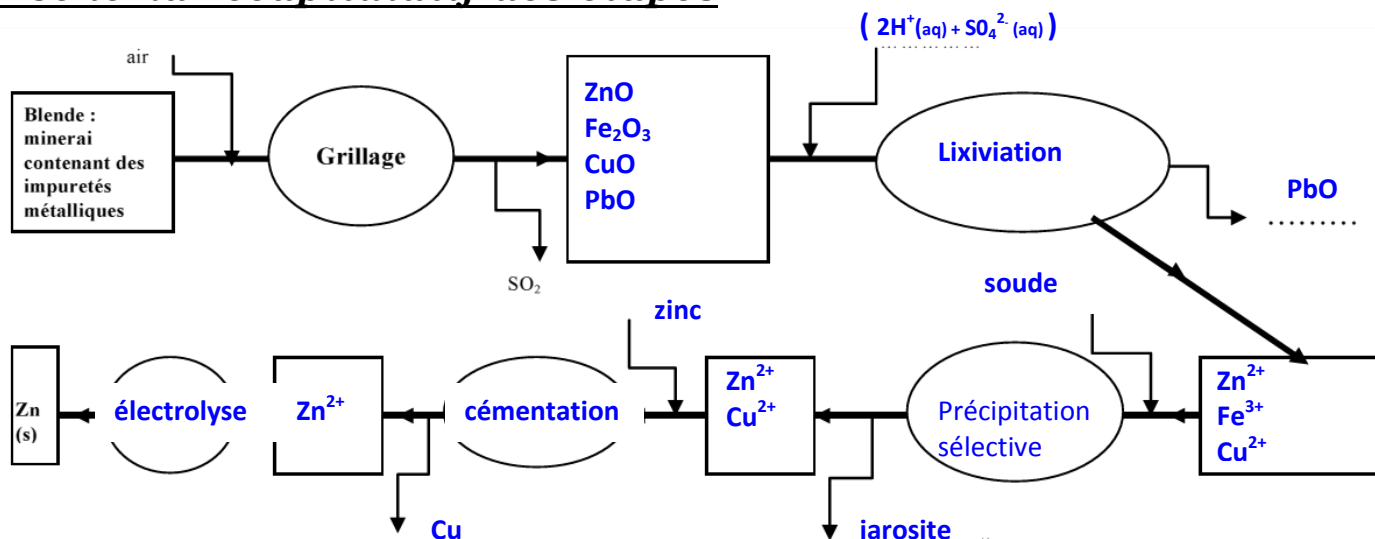
La cémentation est le traitement suivant : il consiste à faire réagir la totalité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) avec de la poudre de zinc : il se forme alors des ions  $\text{Zn}^{2+}$  (aq) ainsi que du cuivre solide qu'il suffit d'éliminer par filtration.

Le zinc solide pur est finalement obtenu par électrolyse de la solution précédente.

Doc 2 - Lien entre pH et concentration en ions HDoc 4 - Evolution de la production mondiale de zinc entre 1970 et 2004Doc 3 - Quelques ions ...

$\text{Zn}^{2+}$ (aq) Incolore ;  $\text{Cu}^{2+}$ (aq) : Bleu ;  
 $\text{Pb}^{2+}$ (aq) : Incol. ;  $\text{Fe}^{3+}$ (aq) : Orange ;

## II- Schéma récapitulatif des étapes



## III- Le grillage :

L'équation chimique incomplète du grillage du sulfure de zinc s'écrit :



1. D'où provient le dioxygène de cette équation chimique ? **de l'air**
2. Ajuster les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique en la recopiant.
3. Déterminer la masse d'oxyde de zinc récupérée par grillage d'1 tonne de blende contenant 10% de sulfure de zinc.

1 tonne de blende à 10% en masse de ZnS contient :

100 kg de ZnS soit  $n = m/M = 100 \cdot 10^3 / 97 = 1031$  mol.

Par grillage il se forme 1031 mol de ZnO soit  $m = n \times M = 1031 \times 81 = 83 \cdot 10^3$  g = 83 kg de ZnO

$M_{\text{ZnS}} = 65 + 32 = 97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{ZnO}} = 65 + 16 = 81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## IV- La lixiviation acide:

- Consignes du professeur données pour l'usage du pH-mètre
- A l'aide d'un pH-mètre, mesurer le pH de la solution d'acide sulfurique mise à disposition.
- A l'aide d'un thermomètre, mesurer également la température initiale de cette solution.

4. Noter les valeurs obtenues **pH<sub>i</sub> = 3,0** et **T<sub>i</sub> = 20°C**

- Dans un bécher de 100 mL, placer **3,50 g** de calcine\*.
- Verser environ **40 mL** de la solution d'acide sulfurique à **1,0 mol.L<sup>-1</sup>**.
- Agiter sur l'agitateur magnétique pendant cinq minutes puis noter la température finale. **T<sub>f</sub> = 28°C**
- Filtrer le mélange et recueillir le filtrat dans un erlenmeyer de 100 mL.
- A l'aide d'un pH-mètre, mesurer le pH du filtrat obtenu. **pH<sub>f</sub> = 4,1**
- Conserver le filtrat pour la partie V.

\* 3,50 g de calcine : 0,81 g de ZnO + 1,35 g de FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O + 0,54 g de PbO + 0,80 g de CuO.

5. D'après le document 1, donner la formule des espèces chimiques restantes dans le filtre et celles présentes dans le filtrat à l'issue de cette étape de l'élaboration du zinc.


Espèces chimiques présentes dans le filtrat :	Espèces chimiques présentes sur le filtre :
$\text{Zn}^{2+}$ incolore $\text{Fe}^{3+}$ orange $\text{Cu}^{2+}$ bleu	$\text{PbO}$

6. Justifier la couleur du filtrat. **VERT = bleu ( $\text{Cu}^{2+}$ ) + orange ( $\text{Fe}^{3+}$ )**
7. Comment évolue la température lors de cette étape ? Est-ce en accord avec le document 1 ?  
**La température augmente donc la réaction est exothermique (en accord avec le doc1)**
8. Comment évolue le pH de la solution au cours de cette étape ? Que cela signifie-t-il concernant la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution ? **le pH augmente donc  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminue**  
**Rappel :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$**

L'équation chimique concernant l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  (s) s'écrit :



9. Cette équation est-elle en accord avec la réponse formulée à la question 8. ? Justifier.  
**La réaction de lixiviation acide consomme des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  donc  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminue dans la solution et le pH augmente en conséquence.**
10. Proposer une équation chimique équivalente qui concernerait l'oxyde de fer (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (s), lui aussi obtenu à l'issue de l'étape du grillage. Idem avec l'oxyde de cuivre (II)  $\text{CuO}$  (s).
- $$2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{CuO} (\text{s}) = \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
- $$6 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) = 2\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

 Ne rejeter aucun de ces produits nocifs pour l'environnement au lavabo. Utiliser les poubelles de récupération.

### V- La précipitation sélective :

Vous disposez d'une solution d'acide sulfurique à la concentration molaire de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

11. Rédiger un protocole expérimental pour fabriquer 50,0 mL d'une des solutions A, B ou C ci-dessous à l'aide du soluté solide correspondant, avec pour solvant l'acide ci-dessus, et du matériel disponible au laboratoire.

- Solution acidifiée A de sulfate de zinc ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à partir du soluté  $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$  (s)
- Solution acidifiée B de chlorure de fer III ( $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à partir du soluté  $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$  (s)
- Solution acidifiée C de sulfate de cuivre II ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à partir du soluté  $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  (s)

**Appeler le professeur pour vérification du calcul sans exécution!**

Les trois solutions sont à votre disposition et vous disposez aussi d'une solution de soude à la concentration molaire de  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On souhaite déterminer à partir de quelle valeur de pH chacun des ions  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ ,  $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$  et  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  précipite avec les ions hydroxydes  $\text{HO}^- (\text{aq})$ .

**Rappel :** un précipité est un solide insoluble dans la solution dans laquelle il se forme.

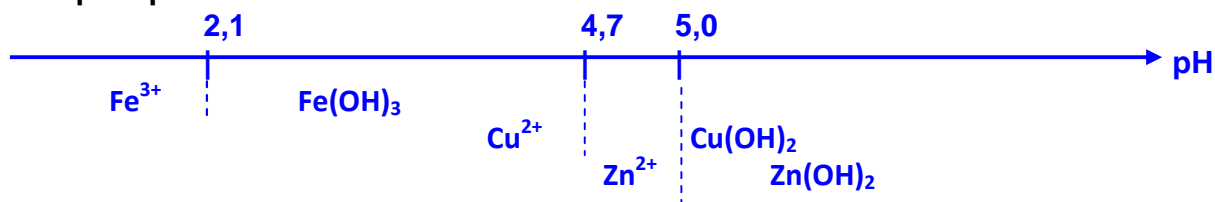
Pour cela, réaliser les opérations suivantes :

- Préparer une burette graduée contenant de la soude à 2,0 mol.L<sup>-1</sup>.
- Etalonner le pH-mètre si ce n'est pas déjà fait.
- Verser 40,0 mL de la solution A, B ou C dans un bécher de 100 mL.
- Plonger alors la sonde du pH-mètre dans le bécher et mettre en marche l'agitation du mélange.
- Dans ce bécher, ajouter goutte par goutte de la soude à 2,0 mol.L<sup>-1</sup> autant que nécessaire pour qu'apparaisse de façon persistante un précipité et que le pH se stabilise.
- Mesurer le pH correspondant
- Recommencer l'opération pour chaque type d'ions.

12. A l'aide de vos résultats, réaliser le tableau ci-dessous dans votre CR et le compléter.

Ion testé	Equation de précipitation	Couleur du précipité	pH auquel apparaît le précipité
Zn <sup>2+</sup>	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{s})$	Blanc	pH <sub>A</sub> = 5,0
Fe <sup>3+</sup>	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$	Orange	pH <sub>B</sub> = 2,1
Cu <sup>2+</sup>	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$	Bleu	pH <sub>C</sub> = 4,7

Dessiner un axe gradué de 0 à 14 matérialisant les valeurs du pH. Indiquer sur cet axe les pH de début de précipitation des trois ions testés ci-dessus.



A partir du filtrat obtenu dans la partie IV., on souhaite maintenant réaliser la précipitation sélective mentionnée dans le document 1.

13. Rédiger un protocole expérimental pour mener à bien cette opération en expliquant votre raisonnement. Traiter 20,0 mL de filtrat.

On ajoute de la soude jusqu'à obtenir un pH = 4. A ce pH l'ensemble des ions Fe<sup>3+</sup> est précipité sous forme de jarosite.

Appeler le professeur pour validation !

- Mettre en œuvre cette expérience à l'aide du matériel disponible
- Eliminer la jarosite et conserver le filtrat pour la partie VI

14. Quelle est la formule chimique de la jarosite ? Fe(OH)<sub>3</sub>

15. Pourquoi ne peut-on pas éliminer les ions cuivre Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> de la même façon ? les pH auxquels précipitent Cu(OH)<sub>2</sub> et Zn(OH)<sub>2</sub> sont trop proches pour qu'il soit possible d'obtenir la précipitation sélective de l'hydroxyde de cuivre tout en gardant les ions Zn<sup>2+</sup> en solution.

16. Justifier la couleur du filtrat.

Les ions Fe<sup>3+</sup> ont été éliminés de la solution. Il reste dans le filtrat des ions Cu<sup>2+</sup> (bleu) et Zn<sup>2+</sup> (incolore). Le filtrat est donc BLEU

Appeler le professeur pour vérification !



Ne rejeter aucun de ces produits nocifs au lavabo. Utiliser les poubelles de récupération.

## VI- La cémentation :

17. D'après le document 1, écrire l'équation chimique relative à la réaction de cémentation. Ecrire également les demi-équations électroniques correspondantes en indiquant laquelle est une oxydation et laquelle est une réduction.



Vous disposez de 0,5 g de zinc en poudre et d'un flacon compte-gouttes de soude à 2,0 mol.L<sup>-1</sup>.

18. Rédiger un protocole expérimental qui permettrait de réaliser la cémentation décrite dans le document 1 à l'aide de 20 mL de filtrat obtenu (ou un équivalent) dans la partie V.

➤ Mettre en œuvre cette expérience à l'aide du matériel disponible

On traite les 20 mL de filtrat contenant encore des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par ajout des 0,5 g de zinc. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont réduits en métal Cu que l'on élimine par filtration.

Appeler le professeur pour validation du résultat obtenu !

19. Quelle(s) observation(s) expérimentale(s) peut-on faire lors de cette expérience ? Est-ce en accord avec l'équation chimique proposée à la question 17. ?

Le filtrat final est incolore : il ne contient plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}$

En accord avec la réaction de cémentation, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été réduits en cuivre solide puis éliminés par filtration.

A l'issue de cette étape, quels sont à priori les seuls ions présents en solution ? les ions  $\text{Zn}^{2+}$  Quel test permettrait de le vérifier ? test à la soude Vous effectuerez ce test dans un tube à essais. Décrire les résultats de ce test.



Appeler le professeur pour validation du résultat obtenu !