

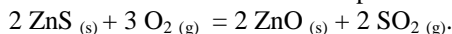
SÉPARATION ET ÉLECTROLYSE

1- Séparation des ions Fe(III) et Cu(II) dans une solution d'ions Zn(II)

L'hydrométallurgie recouvre l'ensemble des procédés d'extraction de métaux par mise en solution (solvant acide ou basique) et par des traitements d'électrolyse et de lixiviation. Dans le protocole d'obtention du zinc, l'une des premières étapes consiste à séparer différents ions métalliques contenus dans la blende par précipitations sélectives.

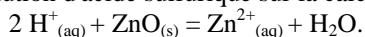
A- Hydrométallurgie du zinc

Le principal minerai du zinc est le sulfure de zinc, ou blende, ZnS (s). Pour obtenir le zinc métal, il faut procéder à plusieurs opérations. Tout d'abord la blende est chauffée en présence d'air. On obtient alors la calcine ZnO (s) par la réaction totale :



L'obtention du zinc s'effectue ensuite par hydrométallurgie en trois étapes :

- action d'une solution d'acide sulfurique sur la calcine :



Cette réaction fait malheureusement passer en solution les ions des impuretés métalliques, notamment $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, contenues dans le minerai d'origine, qu'il faut donc séparer ;

- élimination des ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ de la solution ;
- électrolyse de la solution d'ions $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$.

Question

1° Justifier l'emploi du terme hydrométallurgie.

2° Définir le terme lixiviation

B- Manipulation (les volumes seront mesurés à l'éprouvette)


On dispose de 3 solutions :

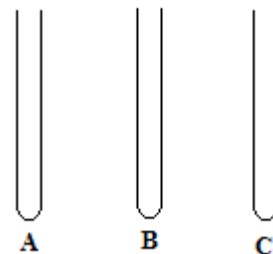
A : solution de sulfate de zinc (II), $C_A = 0,9 \text{ mol/L}$;


B : solution de sulfate de cuivre (II), $C_B = 0,03 \text{ mol/L}$;


C : solution de nitrate de fer (III), $C_C = 0,03 \text{ mol/L}$.

- Préparer 3 tubes à essai contenant respectivement 5 mL des solutions A, B et C. Verser quelques gouttes de solution de soude de concentration 2 mol/L (**gants et lunettes** :

 dans chaque tube et noter sur le schéma ci-contre les couleurs des précipités obtenus.



- Préparer la solution D en mélangeant dans un bécher $V = 20 \text{ mL}$ de chacune des solutions A, B et C.
- Étalonner le pH-mètre.
- Plonger l'électrode de pH-mètre dans la solution placée sur un agitateur magnétique. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique 2 mol/L () jusqu'à obtenir un pH voisin de 1. Observer la solution obtenue, noter cette observation.

- Ajouter alors, goutte à goutte la solution de soude () jusqu'à ce que le pH soit égal à 4.0 (ne pas dépasser 4.0). Identifier le précipité obtenu :

- Filtrer et recueillir environ 25 mL de filtrat (suffisamment pour que l'électrode du pH-mètre soit immergée). Observer le filtrat E et noter cette observation.

- Ajouter de la soude (👉👈) goutte à goutte au filtrat jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur égale à 5,5 environ. Que se passe-t-il ?

- Poursuivre l'ajout progressif de soude (👉👈) jusqu'à pH = 7 (environ) et constater l'évolution du précipité. Noter les observations.

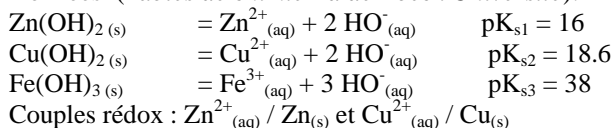
C- Questions

1° Quels sont les ions métalliques présents dans la solution D ?

2° Quels sont les ions métalliques présents dans le filtrat E ?

3° Étude des réactions de précipitations

Données (*Tables de chimie Ed de Boeck Université*):



a) Calculer les concentrations des ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ présents dans la solution D.

b) Calculer la concentration $[\text{HO}^-]$ des ions hydroxyde nécessaires pour que le précipité $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ se forme dans la solution D. En déduire le pH correspondant.

Effectuer les mêmes calculs pour les précipités $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ et $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$.

c) En utilisant les résultats précédents, montrer qu'il est possible d'effectuer une précipitation sélective de l'élément fer sous forme d'hydroxyde de fer (III).

D- Élimination des ions fer (III)

Industriellement l'hydroxyde de fer (III) est pratiquement impossible à filtrer, pour palier cette difficulté, on utilise le plus souvent le procédé « à la jarosite ».

La jarosite est un précipité de formule $Fe_6(NH_4)_2(OH)_{12}(SO_4)_4$. Pour former ce précipité on ajoute à la solution contenant les ions fer (III) à éliminer du sulfate d'ammonium. Vers $90^\circ C$ et à $pH = 5$, la jarosite précipite sous forme d'un solide qu'il est facile de filtrer.

Quel procédé est ensuite utilisé pour obtenir le zinc métallique à partir de la solution filtrée qui ne contient plus que les ions $Zn^{2+}_{(aq)}$?

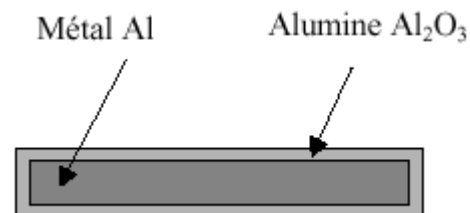
2- Anodisation de l'aluminium avec coloration

L'aluminium, métal très réducteur, s'oxyde très facilement à l'air. La couche d'alumine Al_2O_3 ainsi formée, d'une épaisseur de quelques nanomètres, protège le métal contre la corrosion.

Cependant, cette couche naturelle, vu sa très faible épaisseur, est sujette à détérioration par diverses agressions chimiques ou mécaniques, ce qui nuit à son aspect.

L'anodisation est un procédé qui permet de créer une couche épaisse d'alumine sur la surface de l'aluminium.

L'épaisseur de cette couche varie entre 5 et 25 μm . L'intérêt de cette couche épaisse est qu'elle protège plus efficacement le métal contre la corrosion que la couche qui se forme naturellement. L'aluminium ainsi traité est connu sous le nom d'**aluminium anodisé**. On peut aussi simultanément déposer un colorant donnant un bel aspect à la pièce traitée.

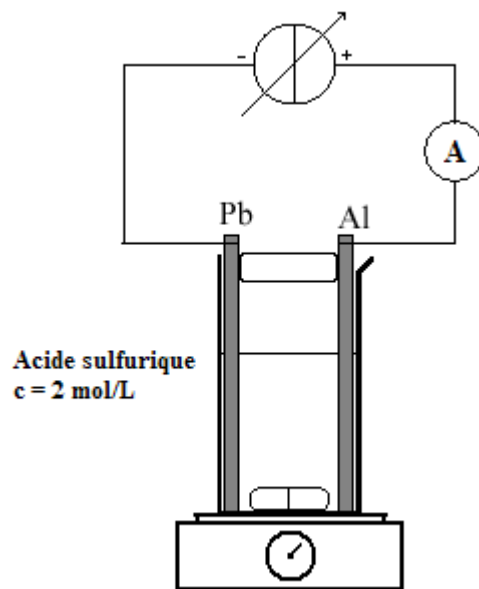
**A- Anodisation de l'aluminium**

➤ Mettre des gants et des lunettes (☞☜) et décaper une lame d'aluminium en lui faisant subir le traitement suivant :

- dégraissage à l'aide d'un chiffon imbibé d'acétone,
- lavage (une minute environ) par immersion dans une solution concentrée (5 mol/L) de soude,
- rinçage à l'eau courante,
- lavage (quelques secondes) dans une solution d'acide nitrique à 1 mol/L,
- et, enfin, rinçage abondant à l'eau courante.

➤ Placer les lames de plomb et d'aluminium dans le bécher de 100 mL comme l'indique le schéma ci-contre, et le tout sur un agitateur magnétique. Afin de maintenir les lames droites, utiliser des « pinces crocodiles » qui maintiennent les lames plaquées contre les parois du bécher.

- Réaliser le circuit électrique (générateur de tension : bouton tension à mi-course, ampèremètre)
- Ajouter un volume suffisant d'une solution d'acide sulfurique (☞☜) à 2,0 mol/L pour que les plaques soient immergées mais pas les pinces crocodiles.
- Mettre en route une agitation modérée.
- Allumer le générateur et régler (avec le bouton de intensité) l'intensité à $I = 0,5 A$ environ et maintenir cette valeur pendant 10 minutes.



Noter les observations à la cathode :

Questions

Données :

Couples rédox : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$; $SO_4^{2-}_{(aq)}/SO_{2(g)}$; Al_2O_3/Al

1° Préparation de la plaque d'aluminium

a) Pourquoi le dégraissage de la plaque ne s'effectue-t-il pas avec de l'eau?

b) Lors du lavage avec la soude, l'alumine en surface est solubilisée par la soude et le métal aluminium est attaqué par la soude concentrée, il se forme des ions $[Al(OH)_4]^-$.

- quel est le rôle de cette action de la soude concentrée.

- pourquoi faut-il effectuer un rinçage à l'acide nitrique ?

2° Écrire les équations susceptibles de se produire à la cathode.

Quelle est celle se produisant effectivement.

3° Écrire l'équation de réaction à l'anode puis l'équation globale de l'électrolyse.

B- Coloration de la plaque anodisée

- Démontez le circuit, puis récupérez la plaque d'aluminium, la rincez à l'eau, puis la plongez dans une solution d'ammoniac pour enlever les traces d'acide, enfin la rincez à nouveau à l'eau.
- Plongez la lame d'aluminium dans une solution d'un colorant (rouge d'alizarine, jaune de tartrazine, rouge carmin, etc.) et la laissez quelques minutes.
- Préparez un béccher d'eau bouillante.
- Plongez la lame d'aluminium colorée dans l'eau bouillante pendant quelques minutes.

Interprétation de la coloration

Les ions Al^{3+} formés à l'anode donnent, en présence d'eau, de l'alumine hydratée dont les cristaux croissent à la surface du métal sous forme de cellules creuses de forme hexagonale. Les pigments apportés par la solution colorante viennent combler les pores qu'obstruent les cristaux de böhmite $Al_2O_3 \cdot H_2O$, formés en présence d'eau bouillante.

