Antilles 09/2008 EXERCICE III. ÉLABORATION INDUSTRIELLE DU ZINC (4 points)

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la blende, minerai constitué essentiellement de sulfure de zinc solide ZnS(s). Pour récupérer le métal zinc Zn(s), dont la principale utilisation est l'élaboration de l'acier zingué, la blende subit des transformations physico-chimiques.

La blende est transformée en calcine (constituée principalement de ZnO(s)) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est alors traitée par hydrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

Les différentes parties de cet exercice sont indépendantes.

1. Grillage de la blende

Le principe du grillage consiste à transformer le sulfure de zinc solide ZnS(s) (constituant principal de la blende en oxyde de zinc solide ZnO(s) (constituant principal de la calcine). Le grillage est effectué en chauffant fortement le sulfure de zinc en présence du dioxygène de l'air. L'équation de la réaction associée à la transformation s'écrit :

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) = 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

Déterminer la masse m_{ZnS} de sulfure de zinc qu'il faut utiliser pour produire une masse $m_{ZnO} = 1{,}0 \times 10^3$ kg d'oxyde de zinc. On pourra éventuellement utiliser un tableau descriptif de l'évolution du système chimique.

Données : masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: M(O) = 16,0 ; M(S) = 32,1 et M(Zn) = 65,4.

2. Obtention du zinc par hydrométallurgie de la calcine

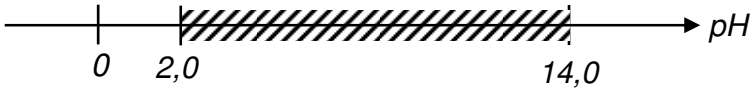
L'obtention du zinc par hydrométallurgie se déroule en plusieurs étapes : lixiviation, élimination des ions fer (III), cémentation et enfin électrolyse.

2.1. Lixiviation et élimination des ions fer (III)

Au cours de l'étape appelée lixiviation, la calcine issue du grillage est attaquée par une solution d'acide sulfurique. La solution obtenue content des Ions Zn^{2+} mais également un grand nombre d'impuretés. Parmi ces impuretés figurent les ions fer (III) Fe^{3+} qu'on élimine par précipitation avec les ions hydroxyde HO^-. L'équation de la réaction est :

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ HO^-(aq) = Fe(OH)_3(s)$$

Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles tel que l'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3(s)$.
L'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3(s)$ commence à précipiter dès que le pH est supérieur à 2.0. Le domaine d'existence de l'espèce $Fe(OH)_3(s)$ en fonction du pH est hachuré sur le diagramme ci-dessous:



En présence d'ions hydroxyde, les ions zinc peuvent également précipiter selon l'équation :

$$Zn^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) = Zn(OH)_2(s)$$

La valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation est : $K = 10^{17}$ à 25°C.

2.1.1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation précédente.

2.1.2. Pour une concentration molaire effective en ions zinc $[Zn^{2+}(aq)] = 2{,}3\ mol.L^{-1}$, calculer la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[HO^{-}(aq)]$ lorsque l'hydroxyde de zinc (II) $Zn(OH)_2(s)$ commence à précipiter.

2.1.3. En déduire la valeur du pH pour laquelle l'hydroxyde de zinc (II) commence à précipiter.

Donnée : produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$

2.1.4. Sur le diagramme fourni en **ANNEXE 2** indiquer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc (II) et hachurer le domaine d'existence de l'espèce $Zn(OH)_2(s)$.

2.1.5. Dans quel intervalle de pH se place-t-on industriellement pour faire seulement précipiter l'hydroxyde de fer (III) ? Justifier la réponse.

2.2. Cémentation

La cémentation est une opération de purification qui vise à débarrasser la solution contenant les ions Zn^{2+}, destinée à l'électrolyse, de cations métalliques gênants tels que Cu^{2+}. Ces derniers sont réduits à l'aide d'une poudre de zinc métallique. Le métal cuivre ainsi obtenu se dépose sur le zinc.

2.2.1. A l'aide du texte ci-dessus, écrire l'équation de la réaction associée à la transformation entre les ions $Cu^{2+}(aq)$ et le métal zinc $Zn(s)$. On précisera les couples oxydant / réducteur mis en jeu.

2.2.2. Nommer une technique de laboratoire simple permettant de séparer la solution destinée à l'électrolyse des impuretés solides.

2.3. Électrolyse

Industriellement, l'électrolyse est réalisée dans de grandes cuves. Le zinc métallique obtenu est très pur. L'intensité du courant électrique dans le circuit atteint $1{,}0 \times 10^5$ A. La solution électrolytique est recyclée lorsque sa teneur en ions Zn^{2+} a atteint le tiers de sa valeur initiale.

Les électrodes en alliage de plomb sont le siège d'une réaction dont l'équation est :

$$2H_2O(\ell) = 4H^+(aq) + O_2(g) + 4\ e^-$$

Les électrodes en aluminium sont le siège d'une réaction dont l'équation est :

$$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- = Zn(s).$$

2.3.1. Le zinc métallique se dépose-t-il aux électrodes appelées anode ou cathode ? Justifier la réponse.

2.3.2. On considère une solution de concentration molaire effective initiale en ions Zn^{2+} $[Zn^{2+}(aq)] = 2{,}3\ mol.L^{-1}$ et de volume $V = 1{,}0 \times 10^3$ L. Déterminer la durée d'électrolyse Δt nécessaire pour atteindre une concentration molaire effective finale en ions Zn^{2+} telle que $[Zn^{2+}(aq)] = 0{,}76\ mol.L^{-1}$, sachant que l'intensité I du courant électrique traversant le circuit est supposée constante et égale à $1{,}0 \times 10^5$ A.

Données : Charge élémentaire : $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C ;
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$;
Constante de Faraday : $F = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$.

ANNEXE 2 À RENDRE AVEC LA COPIE

