Spécialité : élaboration industrielle du zinc

Bac S 2008 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Déterminer la masse m_{ZnS} de sulfure de zinc à utiliser pour produire une masse m_{ZnO} d'oxyde de zinc.

Données utiles $2\,\text{ZnS}\,(\text{s}) + 3\,\text{O}_2\,(\text{g}) = 2\,\text{ZnO}\,(\text{s}) + 2\,\text{SO}_2\,(\text{g})$; $m_{\text{ZnO}} = 1{,}0 \times 10^3$ kg ; $M(\text{O}) = 16{,}0$, $M(\text{S}) = 32{,}1$, $M(\text{Zn}) = 65{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires : $M(\text{ZnS}) = 65{,}4 + 32{,}1 = 97{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{ZnO}) = 65{,}4 + 16{,}0 = 81{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les nombres stœchiométriques de ZnS et de ZnO sont égaux (2 et 2) : $n(\text{ZnS})_{\text{consommé}} = n(\text{ZnO})_{\text{formé}}$, soit

$$\frac{m_{\text{ZnS}}}{M(\text{ZnS})} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M(\text{ZnO})} \quad \text{donc} \quad m_{\text{ZnS}} = m_{\text{ZnO}} \times \frac{M(\text{ZnS})}{M(\text{ZnO})}$$

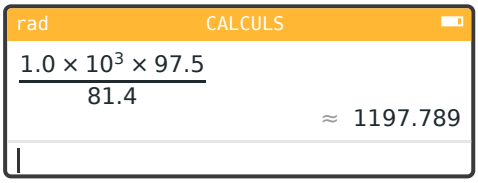
$$m_{\text{ZnS}} = 1{,}0 \times 10^3 \times \frac{97{,}5}{81{,}4}$$

$$\boxed{m_{\text{ZnS}} = 1{,}2 \times 10^3\ \text{kg}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m_{ZnO}, la donnée la moins précise. Le rapport des masses molaires est sans unité : la masse peut rester en kilogrammes.

MÉTHODE
Sans tableau d'avancement : diviser chaque quantité de matière par son nombre stœchiométrique, $\frac{n(\text{ZnS})}{2} = \frac{n(\text{ZnO})}{2} = x_{\max}$, puis passer aux masses.

À LA CALCULATRICE



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

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

Le solide $\text{Zn(OH)}_2\,(\text{s})$ n'apparaît pas dans l'expression ; chaque concentration à l'équilibre est élevée à la puissance de son nombre stœchiométrique.

$$\boxed{K = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}}$$

PIÈGE
Faire figurer $[\text{Zn(OH)}_2]$ au numérateur, ou oublier le carré sur $[\text{HO}^-]$.

COMPRENDRE
Les concentrations sont exprimées en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et divisées par $c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: K n'a pas d'unité.

2.1.2 Calculer la concentration en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ lorsque l'hydroxyde de zinc commence à précipiter.

Données utiles $[\text{Zn}^{2+}] = 2{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $K = 10^{17}$ à 25 °C ; expression de K (2.1.1)

Quand le précipité commence à se former, l'équilibre est tout juste atteint et $[\text{Zn}^{2+}]$ vaut encore $2{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. D'après 2.1.1 :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2 = \frac{1}{K \times [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}} \quad \text{donc} \quad [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{1}{K \times [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}}}}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{\frac{1}{10^{17} \times 2{,}3}}$$

$$\boxed{[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 2{,}1 \times 10^{-9}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Oublier la racine carrée : on obtient alors $4{,}3 \times 10^{-18}$, qui est $[\text{HO}^-]^2$.

COMPRENDRE
$K = 10^{17}$ est donné sans chiffre après la puissance : le résultat est un ordre de grandeur, écrit avec deux chiffres comme $[\text{Zn}^{2+}]$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\sqrt{\frac{1}{1 \times 10^{17} \times 2.3}} \approx 2.085144 \times 10^{-9}$$

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

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C ; $[\mathrm{HO^-}]_{éq} = 2{,}1 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.1.2)

Produit ionique de l'eau : $K_e = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq} \times [\mathrm{HO^-}]_{éq}$, donc $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = \dfrac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]_{éq}}$.

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = -\log\left(\frac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]_{éq}}\right)$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{2{,}1 \times 10^{-9}}\right)$$

$\mathrm{pH} = 5{,}3$: l'hydroxyde de zinc commence à précipiter à ce pH.

PIÈGE
Calculer $-\log[\mathrm{HO^-}] = 8{,}7$ et l'annoncer comme pH : c'est le pOH. Il faut passer par K_e.

COMPRENDRE
Le précipité apparaît en milieu encore acide (pH < 7) : la solution est si concentrée en ions zinc qu'une trace d'ions hydroxyde suffit.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$-\log\left(\frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.085144141 \times 10^{-9}}\right) \approx 5.319136$$

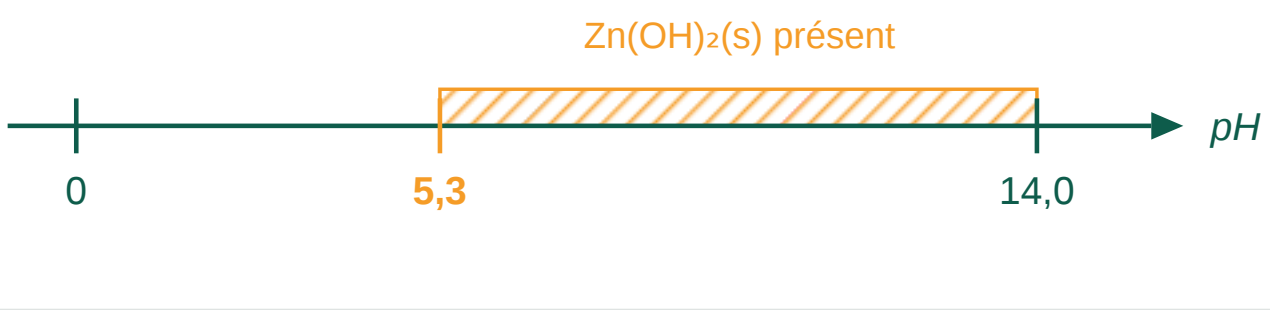
2.1.4 Sur le diagramme de l'annexe 2, indiquer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc et hachurer le domaine d'existence de $\mathrm{Zn(OH)_2\,(s)}$.

Données utiles pH de début de précipitation : 5,3 (2.1.3)

Plus le pH est élevé, plus $[\mathrm{HO^-}]$ est grande : le précipité existe pour les pH supérieurs à la valeur de début de précipitation.

On écrit 5,3 à la place des pointillés et on hachure l'axe de 5,3 à 14,0.

$\mathrm{Zn(OH)_2\,(s)}$ existe pour $5{,}3 < \mathrm{pH} \leqslant 14{,}0$ (voir l'annexe complétée).



2.1.4 · Annexe 2 complétée : domaine d'existence de Zn(OH)2(s)

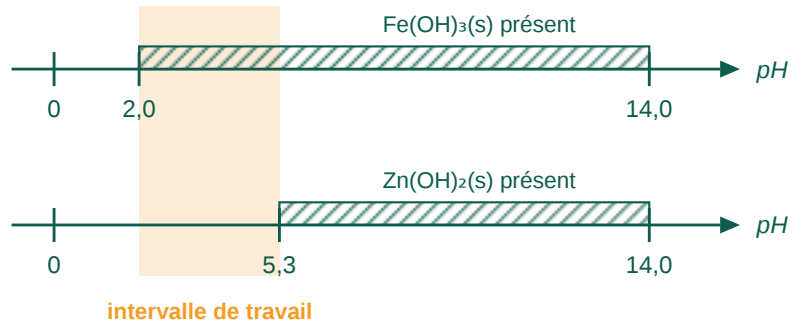
2.1.5 Dans quel intervalle de pH se place-t-on industriellement pour faire seulement précipiter l'hydroxyde de fer (III) ? Justifier.

Données utiles $Fe(OH)_3\,(s)$ existe pour pH > 2,0 ; $Zn(OH)_2\,(s)$ existe pour pH > 5,3 (2.1.4)

Il faut que $Fe(OH)_3\,(s)$ existe (pH > 2,0) et que $Zn(OH)_2\,(s)$ n'existe pas (pH < 5,3). Les ions Fe^{3+} sont alors éliminés sous forme de précipité, tandis que les ions Zn^{2+} restent en solution.

On se place à $2{,}0 < \text{pH} < 5{,}3$.

COMPRENDRE
En pratique on reste à l'écart des deux bornes : assez haut pour que presque tout le fer ait précipité, assez bas pour ne perdre aucun zinc.



2.1.5 · Les deux domaines d'existence et l'intervalle de travail

2.2.1 Écrire l'équation de la réaction entre les ions $Cu^{2+}\,(aq)$ et le métal zinc $Zn\,(s)$, en précisant les couples oxydant / réducteur mis en jeu.

Couples : $Cu^{2+}\,(aq)$ / $Cu\,(s)$ et $Zn^{2+}\,(aq)$ / $Zn\,(s)$.

Les ions cuivre (II) sont réduits : $Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Cu\,(s)$

Le zinc est oxydé : $Zn\,(s) = Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$

$$Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) \longrightarrow Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)$$

PIÈGE
Écrire un couple dans l'ordre réducteur / oxydant, ou laisser des électrons dans l'équation finale.

COMPRENDRE
L'intérêt du procédé : l'impureté Cu^{2+} est remplacée par des ions Zn^{2+}, ceux que l'on veut justement garder dans la solution.

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

Le cuivre formé est solide, déposé sur la poudre de zinc : le filtre retient ces solides et laisse passer la solution.

Une **filtration**.

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

Données utiles électrodes en aluminium : $Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)$

Le zinc se forme par la réaction $Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)$: les ions Zn^{2+} gagnent des électrons, c'est une réduction. L'électrode où se produit une réduction est la cathode.

Le zinc se dépose à la **cathode** (les électrodes en aluminium).

MÉTHODE
Les définitions valent pour une pile comme pour un électrolyseur : réduction à la cathode, oxydation à l'anode. Ici l'anode est l'électrode en alliage de plomb, où l'eau est oxydée.

2.3.2 Déterminer la durée d'électrolyse Δt nécessaire pour faire passer la concentration en ions Zn^{2+} de sa valeur initiale à sa valeur finale, l'intensité étant constante.

Données utiles $[Zn^{2+}]_i = 2{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Zn^{2+}]_f = 0{,}76\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V = 1{,}0\times10^{3}$ L ; $I = 1{,}0\times10^{5}$ A ; $F = 9{,}65\times10^{4}\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantité d'ions zinc consommée : $n(Zn^{2+})_{cons} = \left([Zn^{2+}]_i - [Zn^{2+}]_f\right)\times V$.

D'après $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Zn(s)$, il faut deux électrons par ion : $n(e^-) = 2\,n(Zn^{2+})_{cons}$.

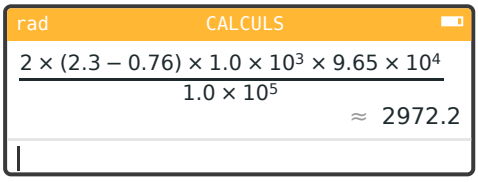
Charge transportée : $Q = n(e^-)\times F = I\times\Delta t$, donc

$$\Delta t = \frac{2\left([Zn^{2+}]_i - [Zn^{2+}]_f\right)\times V\times F}{I}$$

$$\Delta t = \frac{2\times(2{,}3-0{,}76)\times1{,}0\times10^{3}\times9{,}65\times10^{4}}{1{,}0\times10^{5}}$$

$\Delta t = 3{,}0\times10^{3}$ s, soit environ 50 min.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Oublier le facteur 2 (deux électrons échangés par ion Zn^{2+}) : la durée trouvée est alors deux fois trop courte.

COMPRENDRE

On retrouve le texte : $0{,}76 \approx 2{,}3 \div 3$, la solution est recyclée au tiers de sa teneur initiale. Les données e et N_A sont inutiles, puisque $F = N_A \times e$ est fournie.