

S'autoévaluer

Extractions d'espèces métalliques

1. Quotient de réaction

1. Exprimer le quotient de réaction pour les réactions de dissolutions suivantes :

- a. $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{HO}^-(\text{aq})$
- b. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$
- c. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) = 3 \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

2. Exprimer le quotient de réaction pour les réactions de précipitations suivantes :

- a. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$
- b. $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$
- c. $3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) = \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$

2. Constantes d'équilibre

Soit les équations suivantes et leurs constantes d'équilibre associées :

- a. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{AgI}(\text{s}) \quad K_a = 1,2 \times 10^{16}$
- b. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq}) \quad K_b = 1,3 \times 10^2$
- c. $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{HO}^-(\text{aq}) \quad K_c = 1,0 \times 10^{-36}$

En déduire les constantes d'équilibre des réactions d'équations suivantes :

- d. $\text{AgI}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$
- e. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq}) = \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$
- f. $\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$

3. Nature des réactions

Indiquer, parmi les réactions suivantes, celles qui sont des réactions d'oxydoréduction, celles qui sont des réactions acido-basiques et celles qui n'appartiennent à aucune de ces deux catégories :

- a. $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- b. $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- c. $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$
- d. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- e. $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) = 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

Deux étapes de l'hydrométallurgie

4. Lixiviations et cémentations

- Rappeler la définition d'une lixiviation et d'une cémentation.
- On dispose, d'oxyde de cuivre CuO , d'une solution d'acide sulfurique $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, de fer en plaques et de tout le matériel nécessaire.
 - a. Indiquer les principales étapes d'obtention du métal cuivre à partir de l'oxyde de cuivre CuO .
 - b. Quel test permettrait de vérifier que des ions fer(II) se sont formés lors de la seconde étape.
 - c. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu en repérant une lixiviation et une cémentation.

Utiliser les acquis

5. Traitement de la bauxite

1. L'ion Fe^{3+} donne un hydroxyde insoluble dans un excès de solution d'hydroxyde de sodium alors que l'ion Al^{3+} donne un hydroxyde soluble dans un excès de solution d'hydroxyde de sodium par formation de l'ion tétrahydroxoaluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Proposer une série d'expériences permettant de vérifier ces résultats. Écrire les équations des réactions correspondantes.

2. On désire séparer les éléments fer et aluminium initialement présents dans un minerai sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Les autres espèces présentes dans le minerai sont insolubles quel que soit le pH.

- a. Proposer un protocole permettant d'effectuer cette séparation, les éléments fer et aluminium étant isolés sous forme d'hydroxyde.
- b. Schématiser le matériel utilisé.

3. On traite, par une solution concentrée de soude, une tonne de bauxite qui renferme en masse 27,5 % d'élément aluminium Al sous forme d'alumine Al_2O_3 et 11,2 % d'élément fer Fe sous forme d'oxyde de fer(III) Fe_2O_3 .

- a. Écrire l'équation de la réaction transformant l'alumine en ion tétrahydroxoaluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. **SOS**
- b. Déterminer la masse d'aluminium puis la masse d'alumine présents dans la bauxite traitée.
- c. En déduire la masse minimale d'hydroxyde de sodium nécessaire à cette extraction.

7. Hydrométallurgie du cuivre

(voir Résoudre un exercice 2)

A. Tests préliminaires

1. Dans un tube à essai T_1 , contenant 1 mL de solution bleue de sulfate de cuivre(II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter un petit morceau de laine de fer ; fermer le tube avec un bouchon et agiter vigoureusement pendant environ une minute. La solution prend une teinte verte très pâle et la laine de fer se recouvre d'un dépôt rouge. Prélever un peu de la solution dans un tube à essai T_2 et ajouter une ou deux gouttes de solution de soude : un précipité vert se forme. Interpréter les réactions observées dans T_1 et T_2 et écrire leurs équations.

B. Récupération du métal cuivre

2. Dans un tube à essai T_3 , contenant 1 mL de solution jaune de sulfate de fer(III) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter un petit morceau de laine de fer ; boucher le tube avec un bouchon et agiter vigoureusement pendant environ une minute. La solution prend une teinte verte très pâle et le volume de la laine de fer a nettement diminué. Prélever un peu de la solution dans un tube à essai T_4 et ajouter une ou deux gouttes de solution de soude : un précipité vert se forme. Interpréter les réactions observées dans T_3 et T_4 et écrire leurs équations.

3. Par action d'une solution d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, un minerai de cuivre grossièrement broyé fournit une solution contenant les cations cuivre(II) à $2,80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et fer(III) à $0,84 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On considère la purification d'un volume $V = 100 \text{ L}$ de solution.

On ajoute à cette solution une masse m de fer en petites plaques et on agite le mélange jusqu'à ce qu'il n'évolue plus, le cuivre se détachant au fur et à mesure de sa formation. Un ajout de quelques gouttes de soude à un prélèvement de la solution finale donne un précipité vert.

- a. Interpréter les faits observés et en particulier le précipité vert donné avec le prélèvement.
- b. Comment aurait-on pu vérifier qu'il n'y a plus d'ions Fe^{3+} dans la solution ? **SOS**
- c. Écrire les équations des réactions qui se déroulent en présence des plaques de fer.
- d. Déterminer la masse minimale de plaques de fer qu'il est nécessaire d'utiliser pour récupérer tout le métal cuivre. **SOS**

8. Séparation des éléments fer et cuivre présents dans une même solution

D'après Bac, Antilles Guyane, septembre 2005

Le minerai de cuivre contient des impuretés, en particulier du fer.

À partir de ce minerai, on prépare une solution aqueuse contenant des ions cuivre(II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et des ions fer(III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

Le but de l'exercice est de comparer deux méthodes possibles pour réaliser la séparation des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ présents dans une même solution. Cette séparation ne nécessite pas que les éléments fer et cuivre soient en solution aqueuse à la fin des transformations envisagées.

Données

• La constante de réaction K_e associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ est $K_e = 10^{-14}$ (à 25°C).

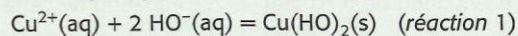
• Les masses molaires atomiques :

$M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Une technique par précipitation

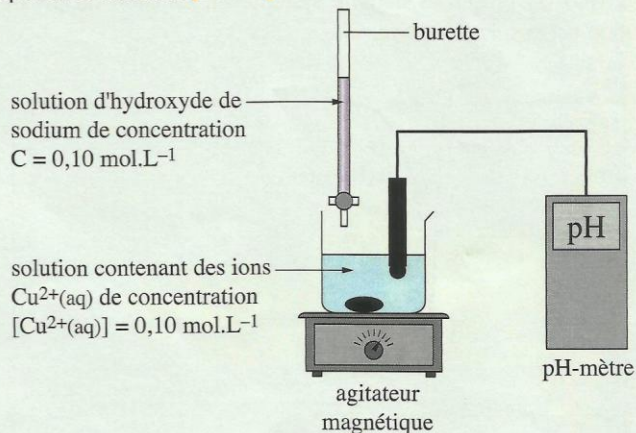
A. Étude portant sur les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

L'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) dans une solution contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ donne naissance à un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{s})$ selon l'équation :

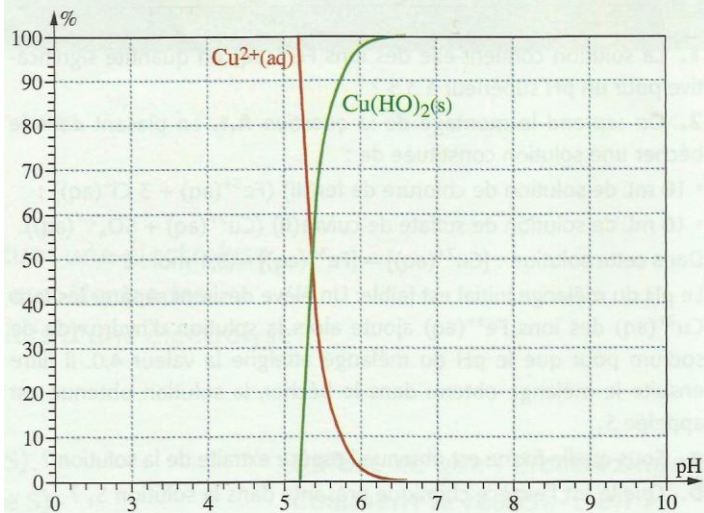


La constante de réaction K_1 associée à cette transformation est $K_1 = 4,0 \times 10^{18}$.

La formation du précipité dépend du pH de la solution. On réalise l'expérience suivante [Doc. 1].



Les résultats sont exploités à l'aide d'un logiciel qui permet de tracer les courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{s})$ présentes dans le système en fonction du pH [Doc. 2].



1. À l'aide de ces courbes, donner la valeur du pH pour laquelle le précipité $\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{s})$ apparaît.

2. a. Donner l'expression de K_1 .

b. Pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté, on peut définir le quotient de réaction noté Q_r . Exprimer Q_r .

c. Dans quel sens évolue la réaction si $Q_r < K_1$?

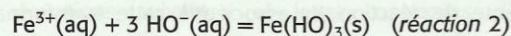
3. On étudie maintenant l'apparition du précipité. On a alors $Q_r = K_1$ et la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ à l'équilibre, notée $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]_{\text{éq}}$, vaut toujours $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Montrer que la valeur de la concentration en ions hydroxyde notée $[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}$ vaut $1,6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. En déduire la valeur du pH de la solution. Conclure.

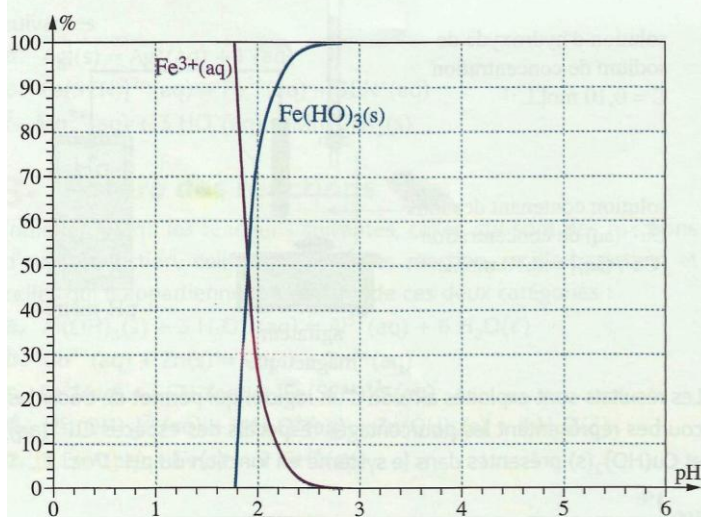
B. Étude portant sur les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

On réalise la même expérience en remplaçant la solution contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ par une solution contenant des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ à la même concentration de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équation de cette réaction s'écrit :



$\text{Fe}(\text{HO})_3(\text{s})$ est un précipité de couleur rouille.

La courbe donnant les pourcentages respectifs des espèces $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{HO})_3(\text{s})$ présentes dans le système en fonction du pH de la solution est la suivante [Doc. 3].



1. La solution contient-elle des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ en quantité significative pour un pH supérieur à 3,5 ?

2. On reprend le montage de la question A.1. en plaçant dans le bécher une solution constituée de :

- 10 mL de solution de chlorure de fer(III) ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq})$) ;
- 10 mL de solution de sulfate de cuivre(II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$).

Dans cette solution : $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le pH du mélange initial est faible. Un élève désirant séparer les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ajoute alors la solution d'hydroxyde de sodium pour que le pH du mélange atteigne la valeur 4,0. Il filtre ensuite le mélange obtenu dans le bécher, la solution obtenue est appelée S_1 .

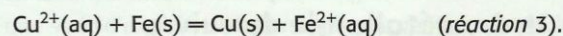
a. Sous quelle forme est obtenue l'espèce extraite de la solution ?

b. Quelle est l'espèce chimique présente dans la solution S_1 ?

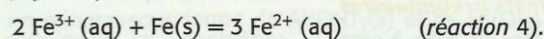
c. Comment vérifier que la solution S_1 ne contient plus qu'une seule des espèces chimiques $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ou $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ présentes initialement ? **SOS**

Une technique par oxydoréduction

Les ions cuivre(II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ réagissent avec le métal fer pour donner naissance au cuivre métal et aux ions fer(II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. L'équation de cette réaction s'écrit :



Les ions fer(III) réagissent avec le métal fer pour donner des ions fer(II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. L'équation de cette réaction s'écrit :



On dispose d'une solution S_1 de volume $V_1 = 200 \text{ mL}$ contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

Dans un bécher contenant la totalité de cette solution, on ajoute 10 g de fer en poudre, on estimera que cette masse est suffisante pour que la totalité des ions cuivre(II) et fer(III) réagisse.

1. On considère que les réactions (3) et (4) sont totales. Sous quelle forme l'élément cuivre, initialement présent dans la solution S_1 , se retrouve-t-il à la fin de la réaction ?

2. Sous quelle forme l'élément fer, initialement présent dans la solution S_1 , se retrouve-t-il à la fin de la réaction ?

3. A-t-on réalisé la séparation désirée ?

Conclusion

On dispose d'une solution contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, ces derniers étant présents en très faible quantité. Cette solution doit être utilisée pour préparer du cuivre métallique par électrolyse des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, il est donc nécessaire d'éliminer les ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

Quelle méthode (précipitation ou oxydoréduction) doit-on utiliser ?