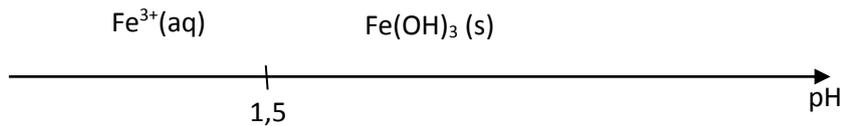


Document 5 : domaines d'existence/prédominance des différents composés du fer

Le diagramme du fer est un peu plus simple puisqu'il ne fait apparaître que deux espèces chimiques ($C' = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en fer III) :



Lecture de ce diagramme :

La lecture se fait de manière identique à celle du diagramme de l'aluminium.

Partie expérimentale

1) Les composés de l'aluminium

On dispose d'une solution S_1 de sulfate d'aluminium ($2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration (apportée) $C_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. Si on ajoute de la soude ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$), un précipité peut apparaître dans un premier temps.

- 1) Quelle est la concentration effective en ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ dans la solution de départ ?
- 2) Ecrire l'équation de précipitation citée.
- 3) Ecrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ quand on continue de rajouter de la soude.

- Introduire dans un tube à essais, environ 2 mL d'une solution S_1 de sulfate d'aluminium ($2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C_1 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Ajouter **goutte à goutte et en agitant** une solution de soude de concentration $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Observer

- Continuer l'addition de soude et observer. Cesser l'addition dès que la solution est redevenue limpide.

- 4) Interpréter les différentes observations faites lors de l'ajout de soude.

- Ajouter alors, goutte à goutte et avec précaution, en mélangeant, une solution d'acide chlorhydrique de concentration 3 mol.L^{-1} .

- 5) Noter l'évolution du mélange au cours de cet ajout. Interpréter ces observations.

2) Les composés du fer

- Introduire dans un tube à essais, environ 2 ml d'une solution S_2 de sulfate de fer (III), ($2 \text{ Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Ajouter goutte à goutte en agitant, une solution de soude de concentration $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Observer.

- Séparer le mélange dans 2 tubes à essais.

- Au premier tube, ajouter un excès de soude

- Au second tube, ajouter goutte à goutte, la solution d'acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1} . Observer.

- 6) Interpréter l'observation lors de l'ajout de soude.
- 7) Dans le premier tube, en mettant de la soude en excès, le précipité disparaît-il ? Pourquoi ?
- 8) Interpréter l'observation dans le tube n°2.

3) Séparation de l'alumine dans la bauxite et obtention d'aluminium

On suppose que la bauxite ne contient que les hydroxydes d'aluminium et de fer III.

9) En utilisant les résultats précédents, proposer un protocole opératoire permettant la séparation des éléments fer et aluminium présents dans la bauxite en discutant de valeurs de pH.

Industriellement, l'aluminium métallique est ensuite obtenu par électrolyse de l'alumine.

10) Afin d'obtenir l'aluminium Al, quelle réaction doit subir alors l'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$?

11) A quelle électrode, lors de l'électrolyse, doit se trouver l'alumine ? A quel pôle du générateur extérieur est reliée cette électrode ? Justifier éventuellement par un schéma.

12) Récapituler de manière synthétique et visuelle les différentes étapes pour l'obtention de l'aluminium métal avec mots clefs.

2^{ème} partie : purification du cuivre

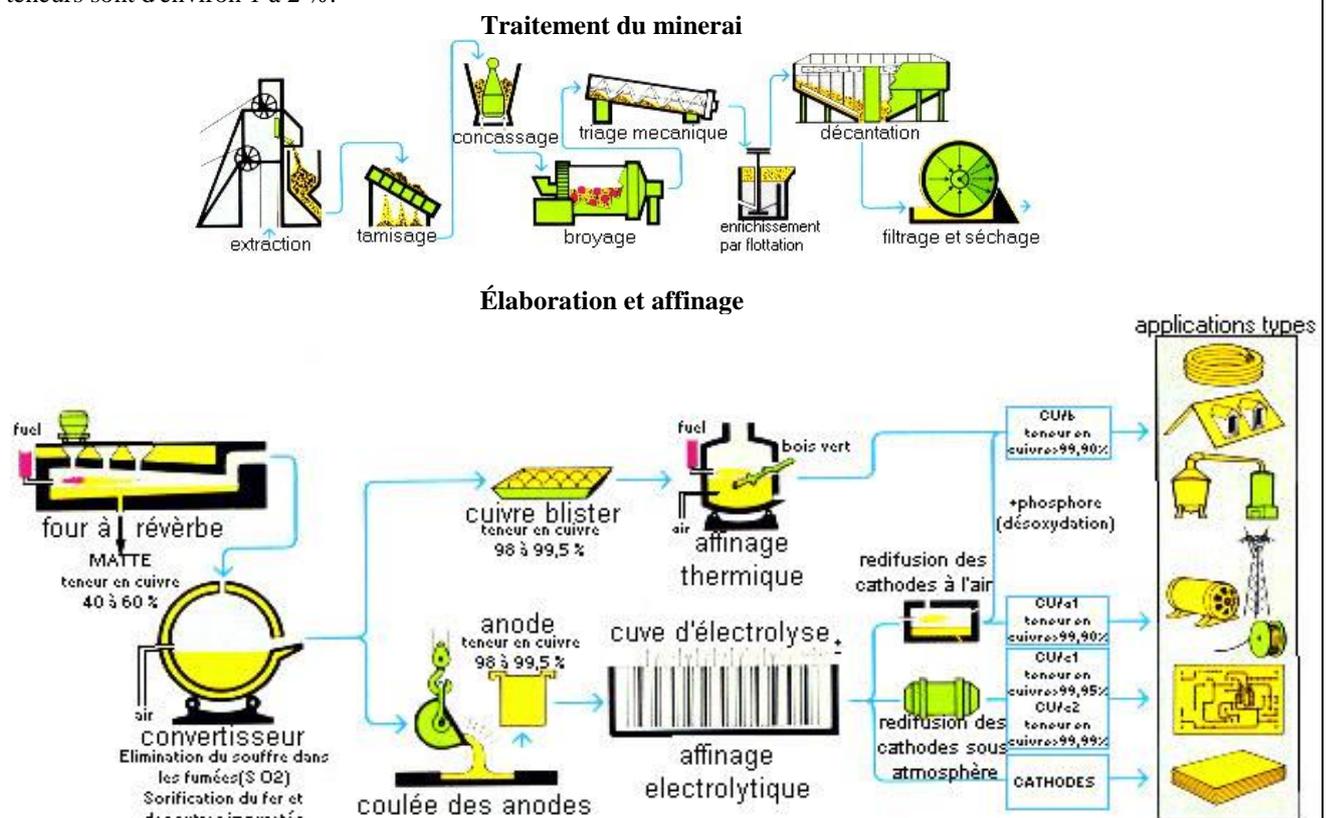
Document 6 : métallurgie du cuivre

Le cuivre n'est présent dans l'écorce terrestre qu'à la concentration moyenne de 55 parties par million. Il n'existe plus dans la nature à l'état natif, comme dans l'antiquité. Il se présente sous forme de sels contenant 30 à 90 % de cuivre, eux-mêmes mélangés aux stériles (regroupant tout ce qui n'est pas exploitable) et quelquefois à d'autres métaux, dont certains peuvent être plus rares que le cuivre, comme l'or et l'argent. Un minerai est considéré comme riche à partir de 1,8 % de cuivre pur.

A la surface du globe, les minerais de cuivre se présentent généralement sous 2 formes : les minerais sulfurés et les minerais oxydés. Cette différenciation définit le processus à suivre pour l'obtention du cuivre pur : pyrométallurgie pour les minerais sulfurés, hydrométallurgie pour les minerais oxydés.

Les minerais sulfurés ont une origine géologique profonde et proviennent de la cristallisation à l'abri de l'air de composés sulfurés de cuivre et d'autres métaux. Ils sont souvent appelés minerais primaire et représentent plus de 80 % de la production mondiale. Ces minerais sont très nombreux. Les espèces minéralogiques mélangées les plus courantes sont la chalcopélite CuFeS_2 , la chalcosine Cu_2S , la covelline CuS , la bornite Cu_5FeS_4 , l'énergite Cu_3AsS_4 dont les teneurs sont d'environ 0,7 à 2 %.

Les minerais oxydés sont des carbonates complexes ayant subi une oxydation par l'eau et l'air au cours des âges. On rencontre les principales formes suivantes : malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, cuprite Cu_2O , azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, diopside $\text{CuO}_3\text{H}_2\text{O}$ dont les teneurs sont d'environ 1 à 2 %.



1) La production des concentrés

Quels que soient son ampleur et le perfectionnement des moyens qu'elle emploie, la mine elle-même n'extrait donc qu'un mélange de minéraux à faible teneur en cuivre, qu'il faudra concentrer avant d'en envisager le transport hors de la zone du complexe minier.

La première étape du traitement des minerais sulfurés en vue de l'obtention de concentrés consiste en des opérations successives de tamisage, concassage, broyage et triage, qui les transforment en poudre grossière, sur laquelle on projette de l'eau. Par un traitement de flottation dans l'eau puis de décantation, qui consistent à faire remonter à la surface la partie la plus riche du minerai pour le séparer des boues qui restent au fond du bain, on obtient un concentré contenant 25 à 40 % de cuivre.

2) L'élaboration métallurgique : le blister

Dans un premier temps, à l'état liquide en présence de fondants, on sépare par gravité et par grillage les stériles plus légers des sels de cuivre plus lourds, pour obtenir « la matte » fortement chargée en soufre, contenant 40 à 60 % de cuivre. Dans un deuxième temps, un convertissage à environ 1 300° dans un four rotatif permet de séparer le cuivre des autres constituants contenus dans la matte. Cette opération aboutit à la production de blisters contenant 98 à 99,5 % de cuivre, qui se présentent sous forme de plaques « Blister ». Les blisters (vocabulaire anglais rappelant les cloques de leur surface oxydée) sont encore impropres à une utilisation dans l'industrie, parce que leur pureté est insuffisante, et doivent subir par conséquent une nouvelle opération d'affinage. Ils peuvent être achetés tels quels par les pays consommateurs équipés d'une industrie de raffinage. Le Japon et l'Allemagne Fédérale sont les principaux acheteurs.

3) L'affinage

L'affinage thermique consiste à refondre le blister en l'oxydant pour éliminer les impuretés sous forme d'oxyde qui se volatilisent. On obtient alors un cuivre de qualité thermique, qui contient encore de 0,02 à 0,04 % d'oxygène et un peu d'hydrogène, et qui, de ce fait, n'a que peu d'applications dans l'industrie. Ce procédé n'est presque plus utilisé aujourd'hui.

L'affinage électrolytique qui transforme le blister, préalablement coulé sous forme d'anode, en cathode plus pure par le procédé de l'anode soluble.

Le cuivre obtenu est pur mais il n'est pas encore utilisable en l'état à cause de sa porosité et de la présence possible d'inclusions d'électrolyte. Pour avoir à la fois le cuivre pur à 99,90 % ou davantage et les meilleures caractéristiques de plasticité, on refond ultérieurement les cathodes suivant plusieurs procédés, qui permettent d'obtenir les différentes qualités de cuivre utilisées dans l'industrie et qui correspondent aux diverses catégories d'applications.



Partie expérimentale : principe de l'affinage électrolytique

On désire procéder à l'affinage d'une plaque de cuivre relativement impure par le procédé d'électrolyse à anode soluble : la plaque impure est une des électrodes de l'électrolyseur placé dans un circuit électrique avec générateur : cette plaque est oxydée : le cuivre qu'elle contient se retrouve sous forme ionique en solution ainsi que les impuretés métalliques présentes au sein de cette plaque. A l'autre électrode, le cuivre ionique est réduit pour créer du cuivre métallique dépourvu de ses impuretés.

Matériel à disposition :

- | | | |
|---|--|------------------------------------|
| - plaque de cuivre « impure » | - électrode de graphite inerte | - support pour ces deux électrodes |
| - pinces crocodile | - fils électriques | - générateur |
| - multimètre | - interrupteur | - fiole jaugée de 100 mL |
| - éprouvette jaugée de 100 mL | - grand béccher servant pour l'électrolyseur | |
| - spatule, soucoupe de pesée, papier de verre, balances, entonnoir, bouchon, chronomètre... | | |
| - sulfate de cuivre en poudre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) | | - eau distillée |

Données : le sulfate de cuivre pentahydraté se dissout complètement dans l'eau, avec une bonne agitation
Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{S}) = 32,1$; $M(\text{Cu}) = 63,5$
Couple du cuivre : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$
 $1 \text{ Faraday} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ (charge d'une mole de charge élémentaire)

Elaborer un protocole complet afin de mimer l'affinage du cuivre à partir d'une électrolyse en utilisant la plaque de cuivre « impure » afin de récupérer du cuivre pur sur l'électrode de graphite.

Points imposés :

- La solution électrolytique sera une solution contenant des ions Cu^{2+} à la concentration molaire de $c_1 = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- On appliquera une tension de 7 V entre les électrodes et le courant, vérifié continuellement à l'ampèremètre qui devra afficher une valeur positive, sera fixé à 0,50 A.
- L'électrolyse durera 15 min.
- Un interrupteur sera présent dans le circuit électrique.

Après vérification du protocole par le professeur

- Peser la plaque de cuivre impur précisément,
- Mettre en place le protocole. Faire vérifier le montage

Durant les 15 minutes d'électrolyse, vérifier que la valeur du courant reste stable et répondre aux questions suivantes :

- 1) Expliquer les termes de « électrolyse à anode soluble ».
- 2) Pourquoi la concentration en ions Cu^{2+} est-elle quasiment constante dans le béccher de l'électrolyseur ?
- 3) A quoi pourrait servir le cuivre ainsi obtenu à l'électrode de graphite, industriellement ?
- 4) Déterminer la quantité d'électron échangée lors de cette électrolyse puis (avec par exemple un tableau d'avancement correspondant à la réaction qui a lieu au niveau de la plaque de cuivre) la variation de masse théorique $\Delta m_{\text{Cu, théo}}$ de la plaque de cuivre en faisant l'hypothèse que cette plaque est pure.

En fin de manipulation, déterminer la variation de masse expérimentale, la comparer à la valeur théorique et discuter du résultat.

3^{ème} partie : cycle de vie du fer

Document 7 : le fer, durant sa vie, est corrodé par le dioxygène gazeux ou dissous

Les matériaux contenant du fer rouillent lorsqu'ils sont exposés à l'air. Cette oxydation du fer représente un coût colossal pour la société. On estime qu'un quart de la production d'acier disparaît chaque année sous forme de rouille.

L'oxydation est accélérée en milieu humide et salé. Les coques métalliques des bateaux en souffrent énormément (voir ci-contre).



Pour éviter la corrosion d'un métal et assurer sa protection contre le vieillissement, plusieurs techniques sont utilisées comme par exemple :

- appliquer à la surface du métal un revêtement étanche à l'air et à l'eau (peinture ou vernis)
- le recouvrir par un autre métal dont l'oxydation crée une couche étanche (Dans les boîtes de conserve, le fer est recouvert d'étain. Les tôles d'acier des voitures sont zinguées...)
- l'utiliser sous forme d'alliage comme "l'acier inox" où le fer est mélangé avec du chrome (>13%) et du nickel. Il rouille mais la couche d'oxydes formée en surface joue le rôle d'un vernis étanche.
- utiliser une protection cathodique en reliant la cathode à protéger au pôle - d'un générateur (c'est le cas des carrosseries de voiture qui sont reliées au pôle - de la batterie)

Partie expérimentale

1) Expériences préliminaires

	Solution 1	Solution 2	Observation
Tube 1	Sulfate de fer(II) : $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	Ferricyanure de potassium : $3 \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
Tube 2	Sulfate de sodium : $2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	Ferricyanure de potassium : $3 \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
Tube 3	Sulfate de zinc : $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	Ferricyanure de potassium : $3 \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
Tube 4	Sulfate de cuivre : $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	Ferricyanure de potassium : $3 \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
Tube 5	Hydroxyde de sodium : $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$	Phénolphtaléine	
Tube 6	Chlorure de sodium : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	Phénolphtaléine	

- Dans chaque tube à essais, mettre quelques millilitres de solution 1 et ajouter quelques gouttes de solution 2. Noter les observations pour les 6 tubes à essais.

- Quels ions sont mis en évidence, et comment par :
- la solution de ferricyanure de potassium ?
 - la phénolphtaléine ?

2) Corrosion du fer et protection

a) Expériences

Expériences élèves :

- Placer dans un erlenmeyer 100 mL d'eau du robinet et ajouter une grosse spatule de chlorure de sodium.
- Placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante et ajouter 10 gouttes de solution aqueuse de ferricyanure de potassium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 gouttes de phénolphtaléine et 3 g d'agar-agar (gélifiant). Chauffer
- Placer le mélange dans une boîte de Pétri et ajouter 3 clous : 1 clou, 1 clou entouré d'un fil de cuivre, un clou entouré d'un fil de zinc.

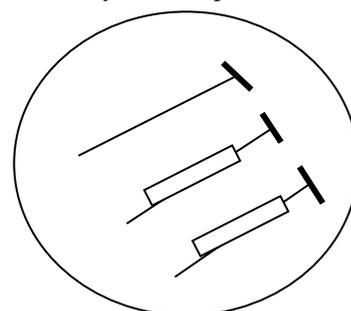
(Le reste de solution est utilisé pour remplir des boîtes de Petri placée sur la paillasse centrale ou au bureau)

- Laisser refroidir une heure jusqu'à ce que le gel fige. Noter les observations.

Expérience professeur :

- Dans une boîte de Petri, introduire deux clous en fer et les relier quelques secondes avec des pinces crocodiles l'un au pôle +, l'autre au pôle - d'une pile de 4,5 V.

Noter les observations.



b) Observations et interprétations

Couples oxydant / réducteur : Fe^{2+} / Fe Zn^{2+} / Zn Cu^{2+} / Cu (on mettra un indice « gel » pour les solutés dans le gel).

- 1) Décrire la localisation des différentes zones colorées dans les boîtes de Petri.
- 2) Préciser dans chaque cas si le fer est oxydé et écrire la demi-équation d'oxydation. L'associer à la bonne zone de la boîte de Pétri.
- 3) Si le fer n'est pas oxydé, qui est oxydé ? Justifier.
- 4) Qui est l'oxydant ?
- 5) Ajuster l'équation de réduction du dioxygène ci-contre : $\dots O_{2(aq)} + \dots H_2O_{(l)} + \dots e^- = \dots HO^-_{(aq)}$
- 6) L'associer aux bonnes zones de la boîte de Pétri.
- 7) Proposer une équation de réaction traduisant le phénomène de corrosion en milieu humide aéré pour le clou seul.
- 8) Lorsque le fer n'est pas oxydé, quel métal s'oxyde à sa place ? Quelle réaction se déroule alors à la surface du fer ?
- 9) Pourquoi peut-on parler de la mise en place d'une mini pile naturelle ? Où voyagent notamment les électrons ? Où se trouvent les pôles de la mini-pile dans chacune des trois expériences avec les trois clous différents ? La cathode ? L'anode ? Faire de même pour l'expérience du professeur avec des schémas.
- 10) Quelles méthodes de protection du fer sont illustrées par les expériences précédentes ?