

المدرسة الوطنية للعلوم الهندسية
المكننة
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

100

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT Mines et Metallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Choix De la temperature
D'oxydation A mort Du
Minerai Zn-Pb Algerien

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

C.Mazanek A.Haddad C.Mazanek

PROMOTION : **juin 85**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT **Mines et Metallurgie**
PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Choix De la temperature
D'oxydation A mort Du
Minerai Zn-Pb Algerien

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

C.Mazanek A.Haddad C.Mazanek

PROMOTION : **Juin 85**

- A la Mémoire de mon Père
- A ma chère mère
- A mes chers frères et soeurs
- A toute ma famille
- A mes chers amis.

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur MAZANEK

Je tiens à remercier Monsieur SAADA Chef de département Mines et Métallurgie et tous les professeurs qui ont contribué à ma formation ainsi que mes amis pour leur participation.

Enfin, je n'omettrai pas de remercier tous ceux qui ont contribué à l'élaboration et à la mise au point de ce mémoire.

S O M M A I R E

PREAMBULE

- Chap-1 Introduction
- 1.1 Historique du Zinc ... (9) p1
 - 1.2 Introduction sur le grillage des sulfures (2) + (17) p2
 - 1.3 Importance du grillage (2) + (17)
 - 1.4 Méthodes d'analyse et de mesure (2) + (17) p3
- Chap-2 REACTIONS CHIMIQUES DES COMBINAISONS DE ZINC (6) p4
- Chap-3 MINERAIS DE ZINC PLOMB Dans le monde (2)+(8)+(10) p.7
- Chap-4 Minerais de zinc-plomb ALGERIENS (11) p.8
- Chap-5 Methodes de traitements appliquées p.9
- 5.1 Etude du minerai (12) + (13)
 - 5.2 But de l'étude (12) + (13)
 - 5.3 Traitements préliminaires (TRI, CONCASSAGE, BROYAGE, CLASSEMENT GRANULOMETRIQUE) (12) + (13)
 - 5.4 Traitement physique (12) + (13)
 - 5.5 Traitement des sulfures (Généralités) (12) + (14)
- Chap-6 EVOLUTION DES METHODES D'ELABORATION P.16
- 6.1 Généralités (14) p.16 et 17
 - 6.2 Grillage en tas et en stalles -6) p.17
 - 6.3 Grillage en fours à cuve (6) p.17
 - 6.4 Grillage en fours à Réverbère (6) p.17
 - 6.5 Procédés pour rendre inoffensifs les acides du soufre dégagés pendant le grillage en fours à réverbère (6) p.18
 - 6.6 Grillage en fours à réverbère et fours à moufles combinés (6) p.19
 - 6.7 Grillage en four à moufles -6) p.19
 - 6.8 Convertisseurs (14) p.20
 - 6.9 Fours rotatifs (14) p.21
 - 6.10 Grillage en milieu fluidisé (14) p.21
 - 6.11 EXTRACTION PAR VOIE THERMIQUE P.22
 - 6.11.1 Procédé du creuset horizontal
 - 6.11.2 " " " Vertical appelé four New-Jersey p.22
 - 6.11.3 procédé du haut fourneau ou imperail Smelting
 - 6.12 Affinage du Zinc p.23
 - 6.13 Propriétés du zinc (6)+(7) +(8) p/24
 - 6.14 Principales utilisations du zinc (8) p.26

CHAPITRE-7

PARTIE PRATIQUE

- 7.1 Rappel sur la thermogravimétrie (1) p.25
- 7.2 Mode opératoire p.28
- 7.3 Mesures + Observations p.28

CHAPITRE-8

RESULTATS (COURBES) p.29

CHAPITRE-9

INTERPRETATIONS DES RESULTATS p.32

CONCLUSION p. 62

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

* se réfère à la bibliographie.

A B R E V I A T I O N S

X (%) : degré de transformation

M_i (g) : masse initiale du produit broyé

M_f (g) : masse finale du produit obtenu après grillage

M_{i 1} : Zn, ... masse de l'élément considéré

C_p : Chaleur spécifique molaire du corps considéré

ΔC_p : Variation de chaleur spécifique entre les produits et les réactifs

H°₂₉₈ : enthalpie molaire de formation à 298°K (kJ/mole)

ΔH°₂₉₈ : Variation d'enthalpie molaire (kJ/mole)

S°₂₉₈ : Entropie molaire standard à 298° K en (J/K.mole)

ΔS°₂₉₈ : variation d'entropie molaire en J/K mole

: entropie libre molaire de formation joule:mole

P R E A M B U L E

Dans le minerai de plomb-zinc algérien, le plomb se présente avec un pourcentage très faible par rapport au zinc. Si on tient compte des concentrations ancienne et actuelle de ce minerai, on remarque que le plomb est de :

* 1,39 % pour la concentration ancienne où le zinc se présente en un grand pourcentage que est de l'ordre de 59,85 %.

* 1-2 % pour la concentration actuelle où le zinc représente presque la moitié (environ 50 - 55 %).

De plus le plomb se trouve toujours associé au minerai du zinc. Donc pour ces raisons que le plomb n'a pas eu une étude spéciale, son étude accompagne toujours l'étude du zinc.

Dans les minerais du zinc, le plomb se présente sous forme d'un sulfure de plomb PbS (Galène). Le sulfure passe à un oxyde lors du grillage du sulfure de zinc. Donc le sulfure de plomb est toujours combiné à d'autres sulfures, et associé aussi à d'autres sulfures tels le Cu_2S , CuS , CdS , Ag_2S , As_2S_3 et Sb_2S_3 etc.. alors son étude se relie à l'étude du minerai où il est encaissé, comme dans notre cas il est associé au minerai du zinc donc son étude se base sur l'étude du zinc. Même pour l'élaboration, le plomb est élaboré en même temps que le zinc etc...

- P A R T I E T H E O R I Q U E -

1.1 HISTORIQUE DU ZINC: L'utilisation du zinc à l'état de métal pur est relativement récente; par rapport au cuivre, on peut dire que c'est un tout jeune métal. Les anciens, qui connaissaient la calamine (minerai carbonaté de zinc) ne paraissent pas en effet, avoir utilisé le zinc à l'état pur seuls les alliages comme l'airain, ou certains laitons, semblent avoir été travaillés par les artisans pour la fabrication d'armes, de bijoux, de monnaie, de statues. Ces alliages étaient obtenus directement par la réduction simultanée des calamines et des minerais de Cuivre.

Dans l'antiquité et même au moyen âge, le zinc fut donc connu et utilisé principalement en alliage, mais non identifié, puisque au XII^e siècle on le fait venir encore d'extrême-orient, comme une précieuse variété d'étain. Cette assimilation entre deux métaux de propriété si différents persévère jusque dans la dénomination du zinc ce mot vient du "zink" germanique, donné par analogie avec le "zinn" ou étain mais comporte une variation phonétique rappelant les caractéristiques de ce nouveau métal cassant et dur. Les premières mentions du zinc se retrouvent, en fait, seulement au XVI^e siècle, dans les ouvrages d'alchimistes, comme paracelse, le célèbre médecin suisse, et Basile Valentin, un des plus anciens minéralogistes, Georges Agricola, en fait également mention vers la même époque. La préparation du zinc par distillation sera découverte par Champion, au XVIII^e siècle, et la première usine d'Europe montée à BRISTOL en 1740.

Ce n'est toutefois qu'au début du XIX^e siècle, que les procédés industriels de production sont mis au point par l'un des pionniers de la Métallurgie du zinc le Belge Daniel Dony en 1811, Daniel Dony disposait de cinq fours, et il produisait environ 600 Kg de zinc par jour. La production mondiale atteignait 3.550.000 t (non compris la poussière de zinc) en 1963.

1.2 INTRODUCTION SUR LE GRILLAGE DES SULFURES:

Le grillage des sulfures des métaux de base est une étape essentielle des procédés d'extraction métallurgiques, aussi bien par voie sèche que par voie humide.

ETUDE GENERALE DU GRILLAGE : dans la croûte terrestre, les métaux non ferreux apparaissent dans de nombreux composés mineralogiques, que l'on peut subdiviser en minéraux oxydés et minéraux sulfurés, traditionnellement, on appelle "métaux de base", le cuivre, le plomb, le zinc qui ont cependant longtemps constitué l'essentiel de la production, en poids, des métaux non ferreux. Pour ces métaux de base, les gisements exploités ou explorés contiennent principalement des minerais sulfurés et la production de ces métaux à partir de minerais oxydés est négligeable. Dans la plupart des gisements métalliques, il existe à côté des sulfures des métaux de base, une quantité variable de sulfures de Fer, présente en pyrrhotine, qui peuvent même, dans certains cas, constituer le minerai le plus abondant. Dans presque toutes les entreprises, ces minerais sont enrichis par flottation, et les concentrés sont expédiés aux usines métallurgiques, où ils subissent un traitement d'extraction du métal.

1.3: IMPORTANCE DU GRILLAGE

Le grillage des sulfures est un chaînon essentiel des rhéogrammes (schéma de traitement complété par l'indication des différents flux) d'extraction des métaux non ferreux, d'autant plus qu'il est situé en tête des schémas de traitement et qu'il conditionne partiellement le succès des opérations qui le suivent.

1.4 METHODES D'ANALYSE ET DE MESURE

METHODES DE RECHERCHES CINETIQUES: Dans le cadre des réactions solides-gaz, dont font partie les réactions de grillage des sulfures, l'analyse cinétique des phénomènes peut-être menée de deux manières différentes .

a- travail à température constante, au cours duquel les modifications chimiques sont suivies en fonction de séjour isotherme. Cette technique donne des résultats d'interpétation relativement simple, les paramètres mesurés étant les variation de poids de l'étantillon, la composition et le volume des gaz dégagés, combinés éventuellement avec l'examen microscopique, l'analyse moléculaire par diffraction des rayons X. Un inconvénient de ce mode d'étude est la difficulté de connaître les modifications qui ont pu intervenir pendant la montée de température, que l'on rend la plus courte possible.

b- travail à température variable, au cours duquel les modification chimiques sont suivies en fonction de la température.

ap 2 REACTIONS CHIMIQUES DES COMBINAISONS DU ZINC:

Il existe d'importantes quantités de zinc oxydé qui ne sont pas utilisés par suite de leur faible teneur ou par manque d'un procédé économique de traitement. Les dépôts se présentent surtout dans le pourtour du bassin méditerranéen, sous un aspect terreux, en association avec des argiles et des oxydes de fer.

OXYDE DE ZINC (Zno): Le zinc ne forme avec l'oxygène qu'une seule combinaison, l'oxyde de zinc. Celui-ci se trouve dans la nature sous forme de zinc oxydé ou minerai rouge. On l'obtient artificiellement en brûlant du zinc ainsi qu'en soumettant du sulfure de zinc à un grillage oxydant. L'oxyde de zinc est insoluble dans l'eau pure. Les acides le dissolvent facilement. L'oxyde de zinc préparé par grillage à mort de blende (Zns) est plus difficilement réductible que l'oxyde de zinc obtenu par calcination de la calamine (carbonate de zinc). Le fer réduit l'oxyde de zinc en zinc à une haute température. L'alumine se combine à une haute température avec l'oxyde de zinc en formant des aluminates; l'oxyde de zinc est dissous et transformé en chlorure par une solution de perchlorure de fer, pendant qu'une quantité équivalente de fer se sépare à l'état d'hydroxyde.

SULFURE DE ZINC (Zns): Le sulfure de zinc se trouve dans la nature sous forme de blende. Cette combinaison peut-être préparée artificiellement aussi bien par voie sèche que par voie humide. Par voie sèche, on l'obtient en chauffant de l'oxyde de zinc avec du soufre, en chauffant de l'oxyde de zinc dans un courant d'hydrogène sulfuré. Par voie humide, on obtient du sulfure de zinc, sous forme d'une poudre amorphe blanche, en précipitant des solutions de zinc par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc est infusible, il semble se volatiliser en peu à une haute température; Le sulfure de zinc a une couleur jaunâtre. Il titre 67,1 % en masse de zinc et 32,9 % de soufre, et cristallise dans le système cubique. Sa densité est très voisine de 4,4.

La présence du fer dans la blende, lui donne une couleur brune foncée ou même noire.

.../....

La blende contient le plus souvent une proportion plus ou moins forte de sulfures d'autres métaux tels le Pb, Cu, Fe, Cd, etc....

SILICATE DE ZINC ($Zn_2 SiO_4$) . Le silicate de zinc se trouve dans la nature sous forme de Willemite ($Zn_2 SiO_4$) et combiné avec de l'eau sous forme de calamine siliceuse ou hémimorphite ($Zn_2 SiO_4 + H_2O$) comme on l'a dit, on l'obtient artificiellement en chauffant au rouge blanc de l'oxyde de zinc et de l'acide silicique . Du silicate naturel ou artificiel, on peut , par chauffage au rouge blanc avec du charbon, séparer complètement le zinc. Si l'on chauffe du silicate de zinc à une haute température avec du charbon et de la chaux, la séparation du zinc est également complète.

CARBONATE DE ZINC ($Zn Co_3$). Le carbonate de zinc se trouve dans la nature à l'état de calamine ou smithsonite, sous la forme d'un sel basique hydraté à l'état de zinconise ou hydrozincite ($ZnCo_3 + 2 ZnH_2O_2$). On l'obtient artificiellement sous forme de sel basique hydraté par explosion de l'ammoniaque de solutions d'oxyde de zinc dans le carbonate d'ammonium. En chauffant jusqu'au rouge le carbonate de zinc, on en expulse l'acide carbonique et il ne reste que l'oxyde de zinc. Lorsqu'on le chauffe avec du charbon et de l'oxyde de carbone jusqu'à la température de réduction de l'oxyde de zinc, ce dernier est réduit en zinc.

SULFATE DE ZINC ($ZnSo_4$ ou AVEC DE L'EAU $ZnSo_4 + H_2O$). Le sulfate de zinc se rencontre dans la nature à l'état hydraté, sous forme de zinc sulfaté ou gaslarite. On obtient artificiellement en dissolvant du zinc, de l'oxyde de zinc et du carbonate de zinc dans l'acide sulfurique, ainsi qu'en soumettant du sulfure de zinc à un grillage oxydant à une température basse que possible. Le sulfate de zinc peut être transformé par la chaleur en oxyde de zinc. Il perd alors son acide sulfurique partie sous forme d'anhydride, partie décomposée en acide sulfureux et oxygène. Le sulfate de zinc est décomposé à chaud par le charbon au rouge, on obtient un mélange d'oxyde de zinc, et de charbon, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. A une plus haute température, l'oxyde de zinc

.../...

est réduit en zinc par le charbon. Si au contraire on chauffe rapidement au rouge blanc un mélange de sulfate de zinc et de charbon, il se forme du sulfure de zinc et il se dégage de l'oxyde de carbone.

CHLORURE DE ZINC ($ZnCl_2$): On obtient le chlorure de zinc en dissolvant du zinc, l'oxyde de zinc et du carbonate de zinc dans l'acide chlorhydrique, en faisant agir du perchlorure de fer sur de l'oxyde de zinc, ainsi qu'en soumettant du sulfure de zinc à un grillage chlorurant. Le chlorure de zinc est volatil au rouge.

ALLIAGES DU ZINC: Le zinc s'allie facilement avec un grand nombre de métaux, par exemple avec l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le nickel, l'étain et l'antimoine. Il a une plus grande affinité pour l'argent que le plomb c'est pour cela que du plomb argentière fondu, l'argent peut être extraî à l'aide du zinc en chauffant des alliages de zinc jusqu'au point d'ébullition de ce dernier, le zinc peut être séparé sous forme de vapeurs et obtenu par condensation de celles-ci. Si l'on dirige un courant de vapeur d'eau dans un alliage de pb-zn-ag ou de pb-zn liquide et chauffé au rouge, la vapeur est décomposée par le zinc de l'alliage, il se forme de l'oxyde de zinc et il se dégage de l'hydrogène, tandis qu'il reste un alliage pb-ag et du plomb en fondant les alliages de zinc dont il vient d'être question avec de l'oxyde de plomb, on peut en séparer le zinc sous forme d'oxyde.

A- l'aide de l'électrolyse, en employant un électrolyte et une densité de courant convenables, on peut dissoudre le zinc de ses alliages et le précipiter à la cathode (électrolyse d'alliages zinc-argent).

Le zinc est fabriqué industriellement en Europe depuis le début du 19ème siècle. L'industrie du zinc a pris naissance en Belgique et en Allemagne, au voisinage à la fois des gisements de calamines et des bassins houillers. Aujourd'hui, les anciens gisements sont le plus souvent épuisés et les concentrés sulfurés de zinc sont transportés parfois à des distances considérables. Parmi les principaux producteurs de zinc le Japon, la France, la Belgique et la Grande Bretagne, sont pratiquement tributaires de l'étranger pour leur approvisionnement en minerai de zinc. La production mondiale de zinc a doublé dans les 20 dernières années, les Etats-Unis qui étaient en 1969, avec plus de un million de tonnes, le premier producteur de monde, ont cédé la 1ère place au Japon¹⁾ (la plus grande production du zinc vient du tri-state, du centre des Etats unis; cette région a fourni jusqu'à 420.000 tonnes de zinc (métal contenu). De même le plus important gisement de plomb est celui du S.E. MISSOURI) (Le Canada, qui exportait beaucoup de minerai, a augmenté la production (qui a atteint un peu plus de 532 000 tonnes) en 1973 et se place au 4ème rang après le Japon, les U.S.A et l'U.R.S.S. Il faut également noter que la production mondiale de zinc est maintenant axée exclusivement sur le procédé électrolytique qui permet d'obtenir un métal de très haute pureté (99,995 %) par extraction directe du zinc, sans opération intermédiaire de raffinage).

(Production mondiale de quelques métaux non ferreux (milliers de tonnes 1969)

Al	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Ag	Au
9.400	5.870	4.100	3.230	370	17,5	7,7	127) ⁽³⁾

CHAPITRE 4: MINERAIS DE ZINC PLOMB ALGERIENS:

Répartition géographique des gisements: Les gisements de zinc et de plomb connus à ce jour se localisent presque exclusivement dans le nord Algérien, la région saharienne en étant pratiquement dépourvue.

La région Constantinoise qui présente la plus forte densité d'indices mineralisés fait apparaître des " réserves " métal (production + réserves) en Zn et Pb.

Un 2ème centre de concentration se dessine vers l'ouest où le gisement d'EL-ABED-OUED ZOUNDER, renferme 16 % du Pb métal et 31,9 % de Zn métal de l'Algérie. Il existe au total 30 gisements dont 7 gisements renferment plus de 100.000 t (Pb+Zn).

Ce sont el ABED+OUED ZOUNDER, OUARSENIS, KEF SEMMAH, KHERZET YOUSSEF, HAMMAM N'BAILS MESLOULA, KEF OUM TEBOUL.

En règle générale, il s'agit de gisements mixtes (Zn+pb) avec prédominance du Zn le gisement d'EL-ABED,OUED ZOUNDER est le plus gros gisement de zinc et de plomb en Algérie (production + réserves) en réalité, il fait partie du célèbre district de BOU-BEKER - TOUSSIT du MAROC, dont il n'est que le prolongement vers l'est.

Il est intéressant de noter que l'association ZN-SB se trouve également .

En règle générale les blendes et les galènes en ALGERIE sont pauvres en éléments mineurs. Les analyses spectrales semi-quantitatives ont démontré la présence des éléments suivants/

Dans les galènes: Ag, Sb, As, Cd, V, (Bi, Ni, Mo, S, Sr)

dans les blendes: Cd, Mn, Sn, Ge, In, (Co, Sb, Go, Ni, Cr, Sn, Hg).

Les minéralisations se situent dans les séries de couleur grisclaire ou blanches:

Le zinc et le plomb se concentrent essentiellement dans des sédiments marins, déposés pour la plupart des cas dans une mer profonde .

METHODES DE TRAITEMENTS APPLIQUEES:

ETUDE DU MINERAI. Le minerai est une matière pierreuse renfermant un élément ou *des* composés, *métalliques* ou non, pour l'ingénieur de fabrication, le minerai est la matière première de l'élaboration d'un élément . L'utilisation industrielle d'un minerai dépend d'un certain nombre ^{de} facteurs.

1- de sa richesse en éléments métalliques. La teneur qui décidera de l'extraction d'un minerai est essentiellement variable d'un métal à l'autre.

2- des possibilités de son enrichissement physique et des facilités de traitements chimiques.

3- des conditions de son extraction: situation géographique du gisement, main d'oeuvre et transport.

5.2 BUT DE L'ETUDE: Le but de l'étude des minerais est d'obtenir tous les renseignements d'ordre physico-chimique, qui permettent de juger de leur valeur. Cette étude comprendra :

1- l'analyse chimique complète du minerai.

2- la reconstitution mineralogique du minerai c'est à dire la détermination *de* la nature des constituants.

3- la répartition des différents phases physico-chimique, c'est à dire la détermination de la grosseur des grains, de la forme des grains et de l'organisation des différentes phases dans le minerai, tout ce qui conditionne l'enrichissement par voie physique.

4- l'examen des traitements chimiques possibles.

5.4 TRAITEMENTS PHYSIQUES DES MINERAIS: Le minerai doit d'abord être soumis à *des* traitements préliminaires afin de le mettre sous une forme apte à être enrichi par une méthode physique.

TRAITEMENTS PRELIMINAIRES/: Ces traitements comportent essentiellement: un tri grossier, un concassage et un broyage, un classement granulométrique.

1° TRI: a la sortie de la mine, le minerai subit un tri-grossier et rapide qui élimine les gros blocs de stériles et le bois venant de la mine.)

2° CONCASSAGE: Constitue une gamme d'action très étendue à partir des blocs obtenus

.../...

dans la phase de l'abattage; le concassage primaire délivre des éléments de taille inférieure à 100 mm, le concassage secondaire reprend ces éléments pour les réduire en de nouveaux éléments de taille inférieure à 25mm, Enfin le concassage tertiaire a pour but, dans la suite des opérations, de délivrer des fragments de taille inférieure à 10mm.

3° BROYAGE: Consiste à réduire les produits fournis par le concassage tertiaire en grains de taille comprise entre 0,4 + 7mm. Il est généralement complété ou poussé, notamment en minerais métalliques, jusqu'à une taille inférieure à 0,4mm de sorte que ce nouveau stade de réduction, appelé parfois pulvérisation, est confondu avec le stade précédent).

1) (Le but de l'opération (concassage et broyage) est de réaliser la séparation des différents constituants minéralogiques du minerai et d'amener les différentes parties à une granulométrie adaptée aux traitements physiques envisagés. Cette opération comporte en général deux temps: un concassage grossier et un broyage fin.

4° CLASSEMENT GRANULOMETRIQUE: Le classement granulométrique ou classement par dimension des grains, peut être effectué par 2 voies différentes.

a- classement direct : Il est réalisé à l'aide de cribles, de tamis, de grilles, etc...

b- Classement indirect ou classification: c'est un procédé basé sur le fait que les vitesses de déplacement dans un fluide (gaz, liquide) de particules solides dépendent de la dimension des grains, de la masse volumique et de la forme des particules.

TRAITEMENT PHYSIQUE : Le but de ce traitement est l'enrichissement du minerai par élimination partielle de la gangue, dans le cas de minerais complexes, cet enrichissement vise également à séparer les différents minerais tout en éliminant partiellement la gangue.)

L'enrichissement se fait généralement par une flottation qui se résume de la façon suivante:

La flottation a pour but de séparer de la gangue l'élément riche du minerai en le rassemblant à la surface de l'eau dans laquelle on l'a plongé, alors que la gangue reste au fond.

Le flottage n'a lieu que pour des particules non mouillées par l'eau, condition réalisée par l'addition d'un produit convenable (12) + (13).

On s'est intéressé au grillage des sulfures et précisément au grillage à mort et à l'extraction du zinc par la voie sèche pour les raisons qui seront citées à la suite - l'extraction du zinc des minerais et des produits métallurgiques par voie sèche a lieu, si le zinc ne se trouve pas déjà sous forme d'oxyde, de silicate ou d'alliage dans les minerais ou les produits métallurgiques, par transformation du métal en oxyde et par réduction de l'oxyde ou du silicate au charbon. Les produits métallurgiques, qui sont formés d'un mélange d'oxyde de zinc et de zinc métallique sont soumis directement à la réduction, l'extraction directe du zinc du sulfure de zinc par chauffage de cette combinaison avec du charbon et de la chaux ne s'est pas montrée convenable.

On n'obtient du zinc métallique que par la voie sèche et la voie électrométallurgique parmi les méthodes d'extraction du zinc dont il vient d'être question, on emploie jusqu'ici presque exclusivement la voie sèche, dès que les minerais ou les produits métallurgiques offrent une teneur en zinc suffisante. Malgré les grandes imperfections de cette méthode, on n'a pu réussir jusqu'à présent à la remplacer avec avantage par les voies sèche et humide réunies ou par la voie électrométallurgique, on a essayé d'appliquer à des minerais pauvres la méthode par voie sèche et voie humide réunies, mais jusqu'à présent elle n'a pu faire son chemin, à cause des nombreux inconvénients qu'elle présente et des frais élevés qu'elle nécessite. Elle n'a été adaptée définitivement que dans les cas où il s'agit, non pas de l'obtention du zinc métallique, mais de la séparation du zinc d'autres métaux ou combinaisons métalliques de valeur et de son extraction comme produit secondaire sous la forme de combinaison telle (sulfate de zinc, chlorure de zinc, oxyde de zinc). Mais il n'est pas absolument impossible que la méthode en question puisse aussi trouver emploi dans l'extraction proprement dite du zinc comme procédé auxiliaire de la voie sèche en vue de la préparation de combinaisons sèches en zinc avec des minerais ou des produits métallurgiques pauvres.

La nécessité d'employer dans l'extraction du zinc une température dépassant le point d'ébullition de ce métal, la facile oxydabilité des vapeurs de zinc par l'air l'acide carbonique et la vapeur d'eau et surtout la difficulté de la liquéfaction des vapeurs du zinc diluées par d'autres gaz font de l'extraction de ce métal une des opérations métallurgiques les plus difficiles et les plus imparfaites.

Le grillage doit être conduit qu'il reste aussi peu que possible de soufre dans le minerai grillé, par ce que le sulfure de zinc qu'il se trouve sous la forme de blende restée indécomposée lors du grillage en qu'il se soit produit pour réduction de sulfate de zinc pendant la réduction, reste inaltéré lors de la réduction du zinc de minerai grillé, de sorte que le zinc qu'il renferme n'est pas séparé et est par conséquent perdu mais l'élimination complète du soufre du minerais soumis au grillage ne peut être qu'exceptionnellement obtenue, parce que les dernières portions de soufre ne peuvent être que difficilement séparées de la blende et que, lors du grillage, on ne peut pas éviter la formation du sulfate de zinc dont la décomposition n'est possible qu'au rouge clair, voisin du rouge blanc. Pour arriver à un grillage aussi complet que possible, il est nécessaire de soumettre au grillage la blende à l'état broyé (1 à 2 mm de grosseur de grain) et, à la fin de l'opération, d'élever convenablement la température pour produire la décomposition du sulfate de zinc.

TRAITEMENT DES SULFURES:

1) (Les minerais sulfurés, en particulier ceux de Cu, de Zn et de plomb sont très réponsds, et il faut le rappeler, facilement enrichis par flottation. Ces sulfures contiennent fréquemment des produits secondaires très intéressants tels que l'Ag, le Cd

GENERALITES:

Les sulfures sont moins stables que les oxydes puisque le soufre est moins électro négatif que l'oxygène; Certains sulfures sont dissociés par simple élévation de température comme HgS et Ag₂S avec libération du métal. Il s'ensuit aussi que les sulfures peuvent être réduits directement cependant cette technique n'est pas appliquée car:

a- Il faut souvent éliminer très complètement le soufre qui est un poison pour les métaux.

b- Il faut récupérer le soufre, or cette récupération est plus facile à l'état de SO₂ que de H₂S. la seule voie pratique consiste à "griller" le sulfure à l'état d'oxyde (on peut, envisager trois cas suivant le degré de pureté du minerai.

1° MINERAIS RICHE A SULFURE UNIQUE: trois procédés sont utilisés

a- grillage total et réduction: le sulfure est entièrement transformé en oxyde, qui est réduit ultérieurement par le carbone:

$MS + 1,5O_2 \rightarrow MO + SO_2$; $Mo + C \rightarrow M + Co$. Exemples, plomb, zinc dans le cas du mercure, l'oxyde formé étant instable se dissocie, et le grillage du cinabre donne directement le métal $HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$.

b- grillage total, dissolution et électrolyse: L'oxyde formé est traité par de l'acide sulfurique délué, on obtient une solution de sulfate dont on extrait le métal par une électrolyse avec anode insoluble, exemple : zinc cuivre.

c- GRILLAGE PARTIEL ET REACTION: Ce procédé est utilisé pour obtenir le cuivre, mais ne s'applique pas au minerai brut. Une partie du sulfure est oxydée, et l'oxyde cuivreux formé réagit sur le sulfure intact en donnant le métal :



2° Minerais riches et complexes: les sulfures métalliques contiennent souvent une forte proportion de sulfure de fer qui doit être éliminé avant de traiter le sulfure intéressant. Le principe de l'élimination du fer repose sur sa facile oxydation; le minerai subit donc un grillage partiel, et une fusion en présence de silice, seul le fer s'oxyde et l'oxyde basique FeO se combine avec la silice pour donner une scorie qui surnage à la surface du bain, donc facile à séparer on est ensuite

ramené au cas d'un sulfure pur que l'on traite par grillage et réduction ou par grillage et réaction (Cu)

3° MINÉRAIS PAUVRES:

Les minerais pauvres sont traités par voie humide après oxydation à l'air ou après un grillage modéré qui les transforme surtout en sulfate, ils sont lessivés par une solution d'acide sulfurique.

Le métal est extrait de cette solution par électrolyse.

GENERALITES:

On s'est intéressé à l'évolution des méthodes d'élaboration du zinc parceque : actuellement un four de grillage doit non seulement réaliser l'oxydation du minerai de façon à obtenir les produits désirés (oxydes ou sulfates) dans les meilleures conditions, mais il doit aussi permettre la récupération aisée du dioxyde de soufre (fabrication de l'acide sulfurique) et la récupération maximale des quantités de chaleur.

a) Récupération du dioxyde de soufre: Elle ne présente pas de difficultés dans le cas des minerais autocombustibles. Il y a lieu, cependant de prévoir un dépoussiérage soigné des gaz qui peuvent contenir de 10 à 40 % de la masse grillée sous forme de poussières, celles-ci sont séparées à l'aide de précipitateurs électrostatiques ou dépurateurs, par contre, dans le cas des minerais non autocombustibles (blendes), le four doit comporter deux circuits d'évacuation des gaz: l'un pour le départ des produits de combustion du combustible (CO_2, O_2, N_2), l'autre pour les produits du grillage (SO_2, SO_3, N_2, O_2). Cette précaution est indispensable en raison des difficultés que présente la séparation des dioxydes CO_2 et SO_2 (ex: four SPIRLET)

b) Récupérations des quantités de chaleur: En s'inspirant des techniques du chauffage au charbon pulvérisé, on a été conduit à considérer le minerai sulfuré comme un véritable combustible réduit en fine poussière, on l'enflamme dans un courant d'air. Il en résulte une meilleure utilisation de l'air comburant et une élévation de la température des gaz de grillage, leur chaleur sensible est récupérée, d'abord pour la production d'importantes quantités de vapeur, puis dans un deuxième stade, on peut l'utiliser pour préchauffer l'air de combustion ou de grillage on améliore encore ces résultats en substituant de l'air enrichi en oxygène (30 % O_2) à l'air atmosphérique. Ces diverses considérations ont entraîné la construction de nombreux appareils de grillage.

L'évolution des méthodes d'élaboration du zinc a passé par :

GRILLAGE EN TAS ET EN STALLES:

Il ne peut être employé qu'exceptionnellement pour le grillage désagrégeant de la blende, comme cela avait lieu aux mines de la société LEHIGH en Pennsylvanie la blende en morceaux était réunie en tas de 8,5m de longueur, sur 4,6m de largeur et 2,5m de hauteur, qui étaient établis sur un grille formée de barreaux de fer, reposant sur deux murs extérieurs et un mur moyen, et elle était grillée au moyen d'un feu de bois allumé sous la grille. La blende ainsi désagregée était broyée et ensuite grillée à mort dans des fours réverbère.

.../...

GRILLAGE EN FOURS à CUVE:

Les fours à cuve sont employés pour le grillage préliminaire et le grillage désagrégant simultanés de blende en morceaux, ainsi que pour le grillage préliminaire de morceaux de blende. Dans les 2 cas, l'acide sulfureux qui se dégage lors du grillage préliminaire doit être utilisé, c'est à dire traité pour acide sulfurique, les masses soumises au grillage préliminaire doivent être désulfurées dans des fours à réverbère.

GRILLAGE EN FOURS à REVERBERE:

On emploie exclusivement les fours à flamme à sole ou fours à réverbère pour le grillage de la blende, l'orsqu'il ne doit pas être question d'utiliser les gaz dégagés pour la fabrication d'acide sulfurique ou d'une autre manière dans les pays cultivés. L'acide sulfureux produit dans ces fours ne doit être dégagé dans l'atmosphère qu'à l'état ^{dilué. Les fours à} réverbère permettent un grillage rapide et complet et exigent moins de combustible et de main d'oeuvre que les fours à moufle.

PROCEDES POUR RENDRE INOFFENSIFS LES ACIDES DU SOUFRE DEGAGES PENDANT LE GRILLAGE EN

FOURS A REVERBERE: Dans le grillage de la blende en fours à réverbère, que celle-ci soit à l'état cru ou qu'elle ait déjà subi un grillage préliminaire, il est très important de rendre inoffensifs l'acide sulfureux dans les gaz dégagés et l'anhydrique sulfurique, dont ces derniers renferment également une petite quantité. La transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, la meilleure manière et en même temps la plus avantageuse de rendre ce gaz inoffensif, ne peut pas être effectuée avec les gaz des fours à réverbère, parce que là renferment l'acide sulfureux dans un état trop dilué et que des gaz provenant des combustibles y sont mélangés, gaz qui, lors de la fabrication de l'acide sulfurique, agissent défavorablement sur les gaz nitreux. C'est précisément pour cette raison que les fours à réverbère sont employés pour le grillage de la blende dans les cas où l'utilisation de l'acide sulfureux à la fabrication d'acide sulfurique est exclue, à cause du manque d'un débouché pour ce dernier acide. On a rendu ou on rend encore inoffensif l'acide sulfureux par dilution des gaz de grillage avec de l'air, par absorption de ceux-ci à l'aide d'eau, d'acide sulfurique à 50 %, de sulfate ferrique, de solutions de sulfure de sodium ou de sulfure de calcium ou dans du fer maintenu humide.

GRILLAGE EN FOURS A REVERBERE ET FOURS A MOUFLES COMBINES: Ces fours sont employés lorsqu'une partie seulement de l'acide sulfureux dégagé par le grillage de la blende doit être traitée pour acide sulfurique ou utilisée autrement, l'autre devant se dégager sans être recueillie, dans ce cas, on conduit dans des chambres de plomb ou ailleurs l'acide sulfureux produit dans le four à moufle, tandis que les gaz qui se dégagent du four à réverbère sont envoyés directement dans l'atmosphère ou préalablement rendus inoffensif, le principe de ces fours consiste à chauffer les vases.

(moufles) dans lesquels a lieu la première partie du grillage de la blende au moyen des gaz du foyer des fours à réverbère ou est effectué le grillage à mort du minerai. Les moufles sont partiellement inclinées ou horizontales (FOUR A MOUFLE ET A REVERBERE DE HASENLEVER, HELBIG).

GRILLAGE EN FOURS A MOUFLES:

La nécessité de rendre inoffensifs les gaz résultant du grillage de la blende et la difficulté de supprimer l'action délétère des gaz *pauvres* en acide sulfureux dégagés lors du grillage de ce minerai en fours à réverbère, ont conduit à l'invention des fours à moufles, dans lesquels on peut, tout en grillant complètement la blende produire des gaz riches en acide sulfureux et par suite convenables pour la préparation d'acide sulfurique. Dans ces fours, le grillage est produit aussi bien à l'aide du chauffage extérieur des moufles par un combustible étranger qu'au moyen du chauffage intérieur de ceux-ci par la chaleur résultant de l'oxydation du sulfure de zinc les différents moufles sont superposés et mis en communication les uns avec les autres, de façon que la blende à griller les traverse de haut en bas, pendant que les gaz du grillage et le gaz du foyer servant à chauffer les moufles circulent en sens inverse. Les fours de grillage de cette espèce qui ont été adoptés définitivement sont pourvus de moufles fixes. Le brassage du minerai est effectué soit par travail manuel, soit mécaniquement, on a proposé et fait breveter des fours à moufles avec laboratoires mobiles (CYLINDRES ROTATIFS), mais jusqu'à présent ces appareils n'ont pas encore été adoptés définitivement.

CONVERTISSEURS: Dans les convertisseurs, l'oxydation de la charge est assurée par le passage d'un courant d'air à travers la masse, l'opération est relativement très rapide, grâce à l'addition d'un fondant, le produit grillé est aggloméré tout en restant suffisamment poreux pour se prêter à la réduction ultérieure. Il existe 2 types de convertisseurs bien distincts, selon que l'air nécessaire au grillage est soufflé ou aspiré.

CONVERTISSEURS HUNTINGTON-HEBERLEIN: L'appareil est constitué par une cuve de 3m de diamètre, l'air est soufflé sous une pression quand le grillage est terminé on bascule le convertisseur, un tel appareil traite 15 tonnes environ;

CONVERTISSEUR DWIGHT-LLOYD:
Cet appareil se distingue du précédent par continuité de l'opération, par la faible épaisseur de la matière à griller (10cm), et surtout parce que l'air est aspiré. Le type le plus répandu est constitué par une chaîne sans fin s'enroulant sur 2 tambours tournants, et portant environ 40 petites auges dont le fond est fait d'une plaque perforée. La chaîne se déplace à la vitesse 200 t en 24 heures les gaz contiennent 5 % de SO_2 , et la teneur en soufre du produit grillé est réduite à 0,2 %

.../...

FOURS ROTATIFS:

Ces fours sont de longs cylindres (jusqu'à 60m) tournant à quelques tours par minute légèrement inclinés sur l'horizontale (6 degrés) dont le diamètre est généralement le 1/10^e de la longueur. Ils comportent à la périphérie, des tuyères d'admission d'air réglables jusqu'à l'axe du cylindre; la paroi intérieure en briques réfractaires présente une structure spéciale avec anneaux de retenue afin de ralentir le mouvement du minerai. Leur souplesse de marche est très grande, la température de régime pouvant varier de 850 à 1100°C suivant la nature du minerai traité-on peut notamment y griller les arsenio sulfures, l'arsenic s'éliminant d'abord, le soufre ensuite. La concentration en So₂ dans les fumées peut atteindre 9,5 %, la teneur moyenne en poussière est de 7 % le débit quotidien est de l'ordre de 100 tonnes.

GRILLAGE EN MILIEU FLUIDISE:

PRINCIPE: La fluidisation consiste à mettre en suspension un solide (minerai, par exemple) dans un courant d'air ascendant dans des conditions de vitesse et de proportion gaz/solide, telles que le milieu ainsi constitué se comporte dans le four comme un liquide bouillonnant dans un récipient.

En général, ce milieu stable qui constitue le lit fluidisé s'organise au dessus d'une sole perforée sur une hauteur allant de 1 à 2 m.

CARACTERISTIQUES DU LIT FLUIDISE: Le lit fluidisé est caractérisé par son uniformité c'est à dire que la température, d'une part, et la distribution des dimensions des particules solides sont uniformes à l'intérieur du lit fluidisé. La technique du lit fluidisé présente aussi les avantages suivants:

- 1- quasi-instantanéité du transfert de la chaleur.
- 2- rendement thermique élevé, en raison du contact gaz/solide, très étroit.
- 3- entretien réduit du à l'absence de pièces métalliques mobiles à l'intérieur du système.

EXTRACTION PAR VOIE THERMIQUE: Le principe de l'extraction est basé sur la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone (oxyde de carbone) à la température élevée.

PROCEDE DU CREUSET HORIZONTAL: La réduction se fait dans des cornues étanches, sorte de creusets placés presque horizontalement, dans des fours où ils sont chauffés par leurs parois. Ces cornues contiennent le mélange de minerais grillés (oxyde de zinc et de charbon (carbone) nécessaire à l'opération de réduction.

Les vapeurs de zinc produites s'échappent vers l'avant de la cornue dans un récipient en terre réfractaire situé à l'extérieur du four, ou elles se condensent en zinc liquide. Les vapeurs non condensées sont, recueillies sous forme de poussière de zinc dans une allonge en tôle qui coiffe l'extrémité du condenseur .

.../...

Le fonctionnement est continu, la réduction s'opère dans des creusets verticaux de forme parallélépipédique. Ces creusets sont chauffés par du gaz pauvre, l'air de combustion est introduit à différents niveaux de façon à régler la température dans tout le creuset vers 1300°C. Le creuset est alimenté en agglomérés (minerai et charbon), le mélange ZnO - Co suit une marche ascendante la condensation des vapeurs de zinc est favorisée par une pulvérisation continue de zinc liquide au moyen d'une turbine en graphite. Le zinc obtenu titre 99,5 %.

PROCEDE DU HAUT FOURNEAU (IMPERIAL SMELTING):

Ce procédé, qui traite des minerais mixtes de Zn et de Pb sont traités dans un haut fourneau. Il est alimenté à sa partie supérieure en oxyde de zinc aggloméré, en co (préchauffé à 800 °C) et en fondant destiné à fluidifier la gangue de minerai. L'air injecté par les tuyères à la base du four est préalablement rechauffé à 700 - 750 °C environ, il assure la combustion du coke qui produit les calories nécessaires pour provoquer les réactions de réduction de l'oxyde de zinc et pour obtenir la fusion de la gangue.

Les principales réactions qui se produisent sont la réduction des oxydes de plomb et de zinc, de la formation d'une scorie fusible. Le zinc à l'état vapeur, est entraîné par les gaz qui montent vers le haut du haut-fourneau, le plomb, au contraire s'écoule à la base et se rassemble au fond du creuset. Les gaz combustibles sont récupérés et utilisés au préchauffage de l'air d'insufflation dans le four.

AFFINAGE DU ZINC: Le zinc obtenu par voie thermique a un titre 98 % en métal pur (impuretés principales: plomb, cadmium, fer)

1) AFFINAGE PAR LIQUATION: Le Zn chargé de Pb est fondu dans un four à réverbère à sole profonde, le zinc et le plomb n'étant pas miscibles à l'état liquide, se séparent en deux couches, la couche supérieure étant constituée par du zinc assez pur qui est le métal de qualité courante. On a recours à une autre purification si l'on désire un métal très pur.

2° AFFINAGE PAR DISTILLATION FRACTIONNEE: Ce procédé consiste en une distillation fractionnée dans une colonne à plateaux en carborundum, il est basé sur la différence des points d'ébullition: cadmium 767 °C, zinc 907°C - Plomb 1740 °C. On obtient un métal à 99,993 %, et l'on sépare le cadmium dont la valeur marchande est grande.

PROPRIETES DU ZINC:

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES: Le zinc a une couleur blanche il cristallise dans le système régulier: hexagonal compact, les paramètres de la maille hexagonale mesurés à 25 °C sont
$$\left. \begin{array}{l} a: 2,6649 \text{ \AA} \\ c: 4,6649 \text{ \AA} \end{array} \right\} \frac{c}{a} = 1,856$$

La conductibilité calorifique du zinc est égale à 281, Le zinc fond à 412 °C suivant DANIELLE, à 434 °C suivant PERSON. .../...

Au rouge clair, il se vaporise, son point d'ébullition est, d'après BROQUERRE à 891°C d'après RIVILLE et TROST à 1040°C , d'après Violle à $929,6^{\circ}\text{C}$. Les vapeurs de zinc peuvent être condensées par refroidissement à l'état de zinc liquide. Plus elles sont diluées par d'autres gaz, plus leur condensation à l'état liquide est difficile. Si la température des vapeurs descend au dessous du point de fusion du zinc elles se solidifient sous forme pulverulente et constituent le produit désigné sous le nom de "poussière de zinc". Chauffé au contact de l'air jusqu'au point d'ébullition, le zinc brûle avec une flamme brillante blanche verdâtre et blanche bleuâtre en se transformant en oxyde de zinc, la pureté du zinc est ordinairement altérée par du plomb, du cadmium et du fer, quelques fois aussi par de petites quantités d'étain, de cuivre, d'arsenic, de soufre, de carbone et de chlore. La faculté d'absorption du zinc pour le plomb dépend de la température. Elle est d'autant plus grande que celle-ci est plus élevée. Une grande teneur en plomb rend le zinc friable la petite quantité de cadmium renfermée dans le zinc n'exerce aucune influence nuisible sur les propriétés de ce dernier. En petites quantités (0,2 %) le fer ne nuit pas aux propriétés du zinc. Mais en grandes quantités, il rend le zinc plus dur et impropre au laminage, notons que les caractéristiques mécaniques du zinc varient beaucoup avec la composition chimique du métal, l'état physique dans lequel il se trouve et les conditions mêmes des essais qui servent à les déterminer. La résistance à la traction du zinc électrolytique (99,98%) laminé en bandes, est plus faible, la dureté BRINELL dépend des mêmes facteurs que la résistance à la traction).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU ZINC: Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère réducteur. Il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes, dans l'air sec, il est inaltérable, et ne s'oxyde pas à l'air humide se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc, insoluble, cette couche est si dense qu'elle préserve le métal sous-jacent contre toute attaque ultérieure par les agents atmosphériques. La dissolution du zinc est plus ou moins rapide suivant l'état moléculaire et la pureté du métal. Au rouge, le zinc est transformé par l'acide carbonique en oxyde de zinc, avec formation d'oxyde de carbone, le soufre se combine au rouge avec le zinc en formant du sulfure de zinc lorsqu'on fond le zinc avec l'oxyde de plomb, il se transforme en oxyde, tandis que l'oxyde de plomb, est réduit en plomb, le zinc est insensible à la plupart des substances organiques, au point de vue électrochimique, le zinc est réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Par rapport au fer, il présente un potentiel normal inférieur de $0,32\text{ V}$ d'où ses emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion par rapport à l'électrode à hydrogène prise comme référence, les potentiels normaux du fer et du zinc sont respectivement de $-0,44$ et $-0,76$.

.../...

Notons que pour les propriétés physiologiques, après le fer, le zinc est l'élément le plus important, le corps humain en contient normalement environ 2g et les besoins quotidiens sont estimés à 15mg à l'état pur, le zinc n'est pas toxique, il en est de même de ses composés indolubles (oxyde, sulfure); par contre, les sels de zinc solubles (sulfate, acétate) présentent une nocivité pour l'organisme; Enfin, il a été constaté que, parmi les métaux usuels, c'est le zinc qui présente la plus grande action bactéricide vis à vis des bactéries les *plus courantes*.

principales utilisations du zinc:

Protection du fer: C'est la principale utilisation du zinc, cette protection se fait surtout par immersion dans le métal fondu des objets à protéger, préalablement décappés, galvanisation à chaud; Elle peut encore se faire électrolytiquement, par projection au pistolet de métal fondu (schoupage) ou par cementation (Scherardisation) près de 40 % en masse de zinc produit dans le monde servent à la galvanisation à chaud des feuilles, tubes ou fils.

ZINC LAMINE: Il constitue l'une des utilisations les plus connues du zinc à cause de son coefficient de dilatation élevé, on lui préfère, dans les pays à climat continental, la tôle galvanisée pour la réalisation des couvertures.

MOULAGE SOUS PRESSION: Le moulage sous pression d'alliages du type ZAMAK (96 % Zn, 4% Al) constitue la principale utilisation du zinc extra fin en Amérique. Il représente en France environ 15 % de la consommation du zinc.

POUSSIERES DE ZINC: Obtenue directement par condensation de la vapeur, elle sert à la fabrication des peintures riches en zinc, qui protègent l'acier contre la corrosion.

FABRICATION DU LAITON: Celle-ci absorbe également des quantités très importantes de zinc (environ 15 % de la production mondiale).

USAGES SOUS FORME DE SELS/: Le zinc trouve sous cette forme de nombreuses applications dans des domaines très différentes/

OXYDE DE ZINC: Il peut être préparé soit à partir du métal, soit directement à partir de minerais il est utilisé en peinture (pigment blanc de base), dans l'industrie du caoutchouc (il améliore, en particulier, la résistance à l'usure des pneumatiques en augmentant la conductivité thermique du caoutchouc), dans certaines industries chimiques et en parfumerie. Un tonnage très important d'oxyde de zinc de grande pureté, doté de qualités photochimiques spécifiques, est utilisé pour la préparation de papiers pour électroreproduction.

SULFATE DE ZINC: Il est utilisé dans la fabrication des textiles artificiels: rayonnage et fibrane (il sert à la coagulation des bains) et pour la préparation du lithopone, autre pigment blanc utilisé dans la fabrication des peintures. Le Lithopone répond, à peu de chose près à la formule $Zn S . 80SO_4$ et s'obtient par double précipitation d'un mélange de solutions de sulfate de zinc et de sulfure de baryum.

.../...

On se sert également du sulfate de zinc pour le traitement des eaux polluées avant leur rejet, dans certaines industries (petrolifères par exemple) le sulfate de zinc trouve aussi quelques applications dans l'industrie pharmaceutique.

CHLORURE DE ZINC: Il est utilisé dans l'industrie du bois (contre la putréfaction)

CHROMATE DE ZINC: il est utilisé pour la fabrication des peintures.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

En réalité, notre étude devait suivre la thermogravimétrie, se résumer comme suit

THERMOGRAVIMÉTRIE

GÉNÉRALITÉS: La thermogravimétrie est une technique qui permet de mesurer en fonction de la température ou du temps les variations de poids d'une substance ou d'un composé chimique soumis à un traitement thermique.

La détermination des masses à la balance nécessite des corrections de pression et de température. Nous avons donc décidé d'utiliser les termes de poids et variation de poids plutôt que ceux de masse et variation de masse.

L'instrument de mesure correspondant, la thermobalance, est le plus souvent automatique et adapté aux conditions particulières de température et de pression exigées par la réaction.

Par extension, la thermogravimétrie peut également servir à l'étude de diverses évolutions d'un système, dont l'effet se traduit par des variations de poids.

Possibilités techniques de réalisations d'une thermobalance : on peut simplement adapter une balance analytique ordinaire aux conditions de pression et de température requises. Mais les mesures sont discontinues et nécessitent des constructions de courbes par points.

Les nombreuses possibilités qui résultent du triple choix:

- organe porteur de charge (1)
- capteur de déplacement (2)
- nature de la forme de rappel (3)

1) balances à fléau: Les balances à fléau permettent de réaliser de grandes sensibilités relatives, la sensibilité relative est le rapport de la charge correspondant au plus petit déplacement significatif à la charge maximale admissible.

* balances d'inclinaison : parmi ces balances on distingue:

- Balances à équilibrage par gravité la variation du moment du centre de gravité du fléau par rapport à l'axe de rotation compense la variation de poids.

.../...

2) Transport electrochimique : une thermobalance differentielle enregistreuse, dans laquelle le poids de l'échantillon est équilibrée par le poids d'une electrode d'argent liée au fléau et plongeant dans un coulomètre dont l'autre electrode est fixe. L'électrolyte est une solution alcoolique de nitrate d'argent, la position du fléau est reperée par une cellule photoelectrique , et le courant d'electrolyse est fourni par un amplificateur magnetique et un redresseur, la quantité d'electricité ayant traversé le coulomètre fournit une mesure du changement de poids de l'échantillon.

3) Rappel par poussée hydrostatique , la poussée d'un liquide sur un flotteur solide du fléau compense les variations de poids par variation progressive du niveau du liquide.

APPLICATIONS DES BALANCES ANALYTIQUES ENREGISTREUSES:

* Etude d'une transformation chimique: Il est particulièrement commode de suivre par enrégistrement des variations de poids, la dissociation thermique de certains composés minéraux ou organiques. L'orsqu'une incertitude subsiste quant à la nature chimique des produits intermediaires, on peut interrompre la réaction en cours et les analyser.

* Dosages thermogravimétriques: On peut aussi envisager la technique thermogravimétrique comme méthode de dosage d'un ou plusieurs constituants d'un solide ou d'un liquide par sublimation ou évaporation.

ELEMENT	CONCENTRATION (1)	(2) CONCENTRATION
	ANCIENNE (%)	ACTUELLE (%)
ZN	59,85	50 - 55
Pb	1,39	1 - 2
Cd	0,20	0,10 - 0,20
Cu	0,12	0,02 - 0,07
Ag	327 g/t	50 - 60 g/t
S	31,83	30 - 32
Fe ₂ O ₃	4,15	4,0 - 5,0
Al ₂ O ₃	3,80	0,04 - 0,05
Mn ₃ O ₄	Traces	0,006 - 0,009
CaO	0,20	0,3 - 1,4
BaO	Traces	0,07 - 0,3
MgO	0,30	0,6 - 2,0
As	Traces	0,003
Sb	0,055	0,02 - 0,08
SiO ₂	2,00	0,3 - 0,4

TABLEAU 1

MODE OPERATIOIRE

PREPARATION DE L'ECHANTILLON: Un échantillon du minerai Pb.Zn provenant d'EL-ABE voir tableau 1 est concassé dans un concasseur à machoire qui possède 2 mâchoires en forme de V dont l'une des mâchoires est fixe, l'autre est mobile, le produit est récupéré dans un endroit avant d'être broyé. Un fragment de cet échantillon est poli sur une plieuse puis placé dans un microscope micrométrique afin de déterminer la maille de libération ou maille de broyage.

Lorsque cette maille est déterminée, on place le produit résultant du concassage dans un broyeur de type HAZEMAG où la finesse des grains voulue est obtenue après broyage. On opère alors à un classement granulométrique à l'aide du tamiseur, alors on choisit 3 granulométries différentes qui sont les suivantes.

Fine - 0,400 + 0,315

Moyenne - 0,800 + 0,400

Grosse - 1 + 0,800

Si le minerai est pauvre, on opère à l'enrichissement du minerai par flottation, et comme le minerai de Pb-Zn d'EL-ABE est riche en zinc (voir concentration) on a pas besoin de l'enrichir par flottation puisque l'enrichissement donne presque les mêmes résultats alors on passe au grillage.

MODE OPERATIOIRE: Des creusets en réfractaire sont pesés sur une balance sensible donc on détermine le poids de ses creusets, puis ses creusets sont chargés de minerai fragmenté en poudre ou en petits grains de telle sorte à avoir 25 g de poids du minerai, pour chaque essai, 3 creusets seront pesés afin de placer 3 charges différentes qui correspondent à la fine granulométrie, à la moyenne granulométrie et à la grosse granulométrie donc après on passe au four de grillage.

Le four de grillage est normalement une thermobalance, la thermobalance permet à chaque variation de poids due à la température d'enregistrer un point puis à la fin de l'opération d'avoir une courbe qui donne la variation de degré de transformation en fonction de la température, le degré de transformation est défini comme suit/:

Mesures + observations

Si on représente le degré de transformation par X en (%)

$$X (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \text{ où}$$

.../...

m_i : représente la masse initiale du produit broyé.

m_f : représente la masse finale du produit obtenu après grillage.

m_f est obtenue en faisant la différence entre la masse obtenue, après grillage, du creuset + masse initiale et la masse initiale du creuset avant le grillage, mais dans notre cas on a simplement utilisé un four de type HERAEUS pour chaque variation de température, on pèse le creuset après grillage et on récupère m_f donc on place nos 3 échantillons de granulométrie différente dans le four pendant 1 heure à une température voulue, et pour différentes températures et après refroidissement pendant 1 heure dans un dessiccateur afin d'éviter la présence d'air au contact des creusets, on a relevé les valeurs des masses obtenues après refroidissement et donc le degré de transformation sur un tableau, ce qui nous a permis de tracer 3 courbes pour 3 granulométries différentes, les courbes sont $T = f(X(\%))$.

On remarque un dégagement de gaz brun sombre provenant de l'oxydation des sulfures par l'oxygène de l'air se trouvant dans le four. Ce gaz peut être du SO_2 plus d'autres gaz résultant de différentes réactions, après refroidissement des creusets contenant la charge ayant subi oxydation à haute température (900-1050 °C) la couleur du produit obtenu est intermédiaire entre le vert et le brun marron.

La fine granulométrie est massive tandis que les granulométries moyenne et grosse ont une structure granulaire. Pour les températures allant de (700 -800 °C) la couleur est entre ^{le jaune} vert et le jaune marron, la structure très regroupée et compacte pour la fine granulométrie à 800 °C tandis qu'elle est granulaire pour la moyenne et la grosse granulométrie.

à 700 °C la couleur est entre le blanc et l'orange pour la fine granulométrie qui présente une structure compacte.

Pour la grosse granulométrie, qui présentant une structure granulaire, la couleur est blanche marron.

Pour les basses températures allant de (100 - 600 °C) la couleur est orange pour les différentes masses obtenues (voir tableau suivant) tableau 2 ainsi que pour le degré de transformation en fonction de la température voir tableau 3.

Chap 8. Résultats (Courbes)

GRANULOMETRIE (°C)	F I N E		M O Y E N N E		G R O S S E	
	masse initiale (m_i)	masse finale (m_f)	masse initiale	masse finale	masse initiale	masse final
1 0 0	25	24,9995	25	24,999	25	24,997
2 0 0	25	24,989	25	24,976	25	24,468
3 0 0	25	24,912	25	24,867	25	23,418
4 0 0	25	24,652	25	24,628	25	21,991
5 0 0	25	22,973	25	21,357	25	20,552
6 0 0	25	20,797	25	20,345	25	18,342
7 0 0	25	20,512	25	18,542	25	15,633
8 0 0	25	19,058	25	15,718	25	12,613
9 0 0	25	17,145	25	13,468	25	10,672
9 5 0	25	15,952	25	12,292	25	9,365
1 0 0 0	25	13,313	25	11,183	25	6,695
1 0 5 0	25	13,273	25	11,481	25	7,992

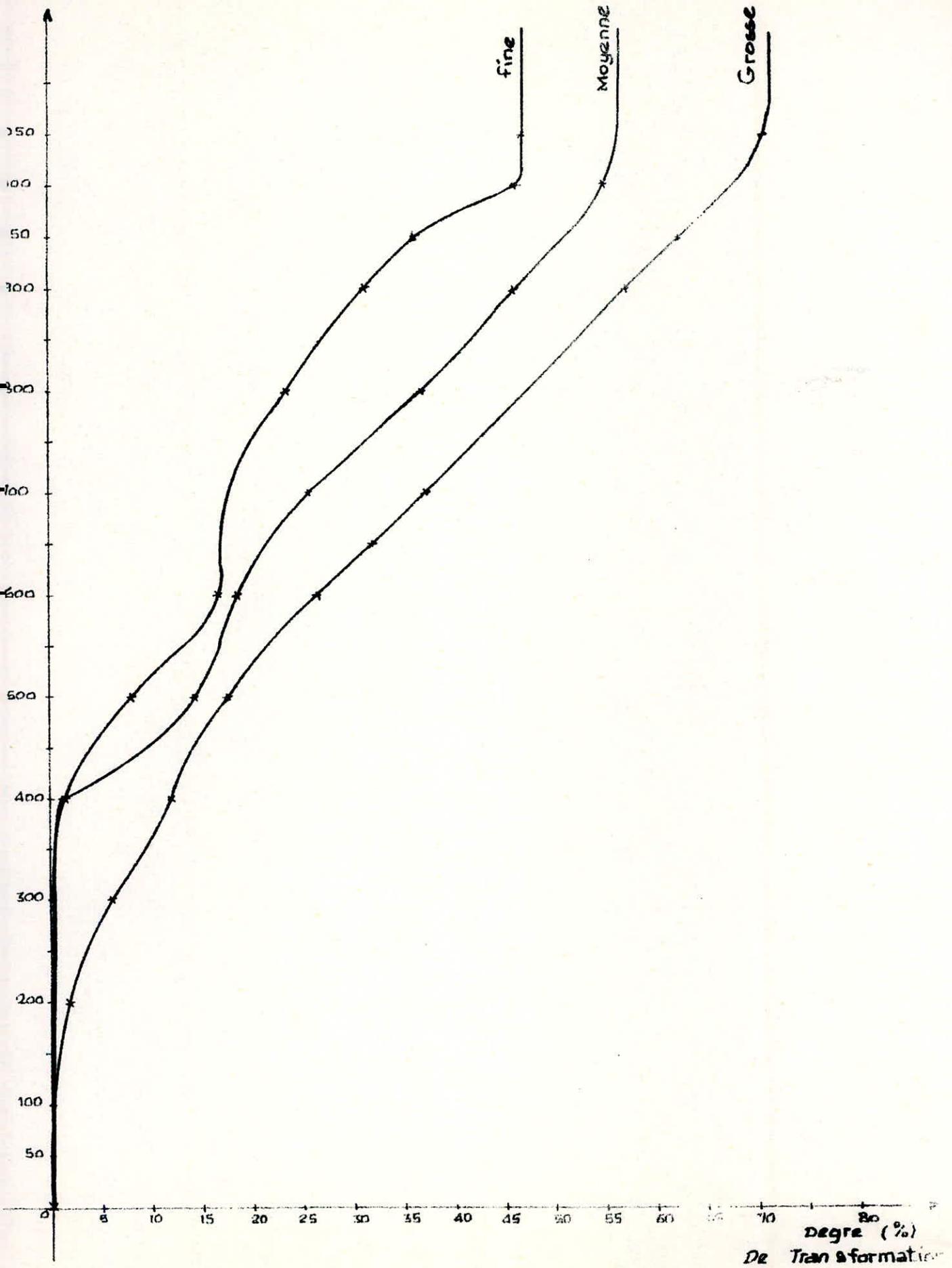
T A B L E A U - 2

A B L E A U 3

Degré de transformation pour la granulométrie

Température (°C)	Degré (%)	fine	moienne	grosse
		- 0,400 + 0,3.15	- 0,800 + 0,400	- 1 + 0,800
100		0,003	0,004	0,012
200		0,044	0,096	2,128
300		0,352	0,532	6,328
400		1,392	1,488	12,036
500		8,108	14,572	17,792
600		16,812	18,620	26,632
700		17,952	25,832	37,468
800		23,768	37,128	49,548
900		31,420	46,128	57,312
950		36,192	50,832	62,540
1000		46,748	55,268	73,220
1050		46,908	54,076	68,032

Temperature (°C)



ALLURE DES COURBES

Pour la fine granulométrie, le contact, entre les molécules d'oxygène et les molécules des autres sulfures, n'est pas bien assuré puisqu'on voit qu'il y a trop de changements de l'allure de la courbe donc la molécule d'O₂ trouve de difficultés pour s'infiltrer à l'intérieur du sulfure et s'accaparer du soufre du sulfure. Au début, pour différentes températures allant de (0- 400 °C) le degré de transformation est presque constant au delà de cette température la courbe prend une autre allure, arrivant à 1000 °C et plus, le degré de transformation est presque constant donc presque fin de l'opération de grillage des sulfures.

Pour la moyenne granulométrie, le contact entre les molécules d'oxygène et les molécules des autres sulfures est mieux assuré que pour la fine granulométrie, on voit moins de changements de l'allure de la courbe. Les molécules d'oxygène s'infiltrent mieux dans les sulfures pour s'accaparer du soufre que dans le cas de la fine granulométrie, même cas, le degré de transformation est presque constant au début de l'opération du grillage. L'allure de la courbe change peu entre (400 - 1000 °C) puis prend une allure où le degré de transformation est presque constant.

Pour la grosse granulométrie, le contact, entre les molécules d'oxygène et les molécules des sulfures contenus dans le minerai, est très bien assuré, on ne voit presque pas des changements remarquables de la courbe, donc les molécules d'oxygène s'infiltrent facilement à l'intérieur du sulfure et s'accaparent du soufre. entre (0 - 200 °C) le degré de transformation est presque constant, puis le degré de transformation croît avec la température jusqu'à presque 1050 °C où il devient presque constant donc fin de l'opération du grillage.

°°°°°°°°°°()°°°°°°°°°°

.../...

On peut conclure que pour les 3 différentes granulometries, le degré de transformation est presque constant au début pour un intervalle de temperature bien défini, puis change d'allure dans un autre intervalle puis au delà le degré de transformation devient presque constant, le contact est bien assuré pour la grosse granulometrie et décroît en allant à la moyenne granulometrie puis à la fine granulométrie.

Rappel sur les propriétés thermodynamiques des éléments et des oxydes

$$\text{ou } \left. \begin{aligned} C_p &= a + (b' \times 10^3) T + (c' \times 10^6) T^2 \\ C_p &= a'' + (b'' \times 10^3) T = \frac{d \times 10^5}{T^2} \end{aligned} \right\} C_p = a + (bx10^{-3}) T + (cx10^{-6}) T^2 + \frac{d \times 10^5}{T^2}$$

$$\begin{aligned} H_T - H_{298}^0 &= \int_{298}^T C_p dT = a(T-298) + \frac{1}{2} (b \times 10^3) (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} (cx10^6) (T^3 - 298^3) \\ &\quad - (d \times 10^5) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \\ &= a T + \frac{1}{2} (b \times 10^3) T^2 + \frac{1}{3} (C \times 10^6) T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A \end{aligned}$$

$$H_T - H_{298} = \sum_T \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \sum \Delta H_{tr}$$

$$\begin{aligned} S_T - S_{298} &= \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} = a \ln T/298 + (bx10^3) (T-298) + \frac{1}{2} (cx10^6) (T^2 - 298^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} (d \times 10^5) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned}$$

$$S_T - S_{298} = a \ln T + (b \times 10^3) T + \frac{1}{2} (c \times 10^6) T^2 + \frac{1}{2} (dx 10^5) - B'$$

$$S_T = 2,303 \lg T + (b \times 10^3) T + \frac{1}{2} (c \times 10^6) T^2 + \frac{1}{2} (d \times 10^5) - B$$

$$B = B' - S_{298}$$

Vérifions si les éléments suivants sont naturellement à l'état de sulfures.

Les éléments sont : Zn, Pb, Cd, Cu, Ag, As, et Sb.

Les réactions qui résultent de l'assemblage de ces éléments avec le soufre sont les suivantes :

Si on considère l'ancienne concentration : 1kg de minerai contient

M Zn = 598,5 g

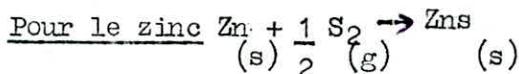
M Pb = 13,9 g

Masse du soufre 318,2 g

M Cd = 2 g

M Cu = 1,2 g

M Ag = 0,327 g



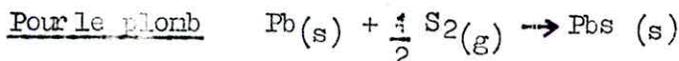
M Sb = 0,55 g

M As = x

65,4 g de Zn vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner ZnS

598,5g " " " " " " x 1

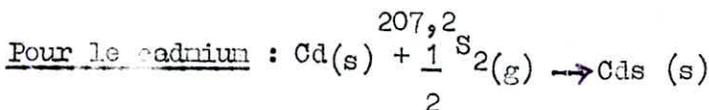
$X_1 = \frac{598,5 \times 32,1}{65,4} = 293,76 \text{ g}$



207,2 g de Plomb vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner PbS

13,9 g " " " " " " X2/

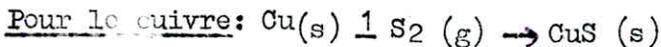
$X_2 = \frac{13,9 \times 32,1}{207,2} = 2,15 \text{ g}$



112,4g de Cd vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner CdS(s)

2 g " " " " " " X3

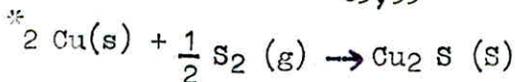
$X_3 = \frac{2 \times 32,1}{112,4} = 0,57 \text{ g}$



63,55 g de cuivre vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner CuS

1,2 g " " " " " " X,4

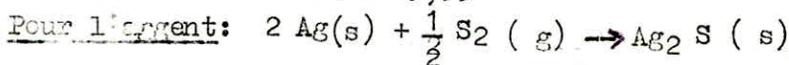
$X_4 = \frac{1,2 \times 32,1}{63,55} = 0,61 \text{ g}$



2x 63,55 g de cuivre vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner Cu2 S (s)

1,2 g " " " " " " X'4

$X'4 = \frac{1,2 \times 32,1}{2 \times 63,55} = 0,31 \text{ g}$



.../...

2,107,87g Argent vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner Ag_2S (s)

0,327 g " " " " X_5

$$X_5 = \frac{0,327 \times 32,1}{2 \times 107,87} = 0,05 \text{ g}$$

Pour l'antimoine: * $Sb(s) + S_2(g) \rightarrow SbS_2(s)$

121,75 g d'antimoine vont réagir avec 64,2 g de soufre pour donner SbS_2 (s)

0,55 g " " " " X_6

$$X_6 = \frac{0,55 \times 64,2}{121,75} = 0,29 \text{ g}$$

* $2 Sb(s) + \frac{3}{2} S_2(g) \rightarrow Sb_2S_3(s)$ la réaction qui peut toujours avoir lieu $2 \times 121,75$

d'antimoine vont réagir avec $\frac{3}{2} \times 64,2$ g de soufre pour donner $Sb_2S_3(s)$

0,55g " " " " X'_6

$$X'_6 = \frac{0,55 \times 3 \times 64,2}{4 \times 121,75} = 0,22 \text{ g}$$

* $4 Sb(s) + 3 S_2(g) \rightarrow Sb_4S_6(s)$

$4 \times 121,75$ g d'antimoine vont réagir avec $3 \times 64,2$ g de soufre pour donner Sb_4S_6

0,55g " " " " X''_6

$$X''_6 = \frac{0,55 \times 3 \times 64,2}{4 \times 121,75} = 0,22 \text{ g}$$

$$X_1 + X_2 + X_3 = 293,56 + 2,15 + 0,57 = 296,28 \text{ g} \quad \rightarrow \quad 296,28 + X_4 = 296,89 \text{ g} = Z_4$$

$$296,28 + X'_4 = 296,59 = Z_2$$

$$Z_1 + X_5 = 296,94 \text{ g} = W_1$$

$$Z_2 + X_5 = 296,64 \text{ g} = W_2$$

$$W_1 + X_6 = 297,23 \text{ g}$$

$$W_1 + X'_6 = 297,16 \text{ g}$$

$$W_1 + X''_6 = 297,16 \text{ g}$$

$$W_2 + X_6 = 296,93 \text{ g}$$

$$W_2 + X'_6 = 296,86 \text{ g}$$

$$W_2 + X''_6 = 297,16 \text{ g}$$

Donc tous les calculs ont permis de déduire que tous les éléments cités avant se trouvent à l'état sulfuré puisqu'il y a un excès de soufre.

Masse du soufre qui reste: $318,2 - 297,23 = 20,97$ g de soufre

$318,2 - 297,16 = 21,04$ g de soufre

$318,2 - 296,93 = 21,27$ g de soufre

$318,2 - 296,86 = 21,34$ g de soufre.

.../...

Si on considère la concentration actuelle.

Pour 1 kg de minerai on a la composition approchée suivante /

MZn : 525 g

Mpb : 15 g

Mcd : 1,5 g

Masse du soufre 310 g

Mcu : 0,45 g

Mag : 0,06 g

Mas : 0,03 g

Msb : 0,5 g

Pour le zinc: $Zn(s) + \frac{1}{2} S_2 (g) \rightarrow ZnS (s)$

65,4 g de zinc vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner ZnS

525g g " " " " " Y₁

$$Y_1 = \frac{525 \times 32,1}{65,4} = 257,68 \text{ g}$$

Pour le Plomb: $Pb (s) + \frac{1}{2} S_2(g) \rightarrow Pb S (s)$

207,2 g de plomb vont réagir avec 32,1 g pour donner Pbs (s)

15 g " " " " " Y₂

$$Y_2 = \frac{15 \times 32,1}{207,2} = 2,32 \text{ g}$$

Pour le cadmium: $Cd (s) + \frac{1}{2} S_2 (g) \rightarrow CdS (s)$

112,4 g de cadmium vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner CdS(s)

1,5 g " " " " " Y₃

$$Y_3 = \frac{1,5 \times 32,1}{112,4} = 0,43 \text{ g}$$

Pour le cuivre: * $Cu (s) + \frac{1}{2} S_2(g) \rightarrow CuS (s)$

63,55 g de cuivre vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner CuS(s)

0,45 g " " " " " Y₄

$$Y_4 = \frac{0,45 \times 32,1}{63,55} = 0,23 \text{ g}$$

* $2Cu(S) + \frac{1}{2} S_2(g) \rightarrow Cu_2 S (s)$

2x63,55 g de cuivre vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner Cu S

0,45 g " " " " " Y'₄

$$Y'_4 = \frac{0,45 \times 32,1}{2 \times 63,55} = 0,11 \text{ g}$$

Pour l'argent : $2 Ag (s) + \frac{1}{2} S_2 (g) \rightarrow Ag_2 S (s)$

.../...

2x 107,87 g d'argent vont réagir avec 32,1 g de soufre pour donner Ag₂S (s)

0,06 g " " " " Y₅ " "

$$Y_5 = \frac{0,06 \times 32,1}{2 \times 107,87} = 8,93 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Pour l'arsenic: * 2 As (s) + S₂ (g) → As₂S₂ (s)

2x 74,92 g d'arsenic vont réagir avec 64,2 g de soufre pour donner As₂S₂(s)

0,03 g " " " " Y₆

$$Y_6 = \frac{0,03 \times 64,2}{2 \times 74,92} = 0,013 \text{ g}$$

* 2 As(s) + $\frac{3}{2}$ S₂ (g) → As₂S₃ (s)

2x 74,92 g d'arsenic vont réagir avec $\frac{3}{2}$ x 64,2 g de soufre p/donner As₂S₃
0,03 g " " " " Y'₆

$$Y'_6 = \frac{0,03 \times 3 \times 64,2}{2 \times 2 \times 74,92} = 0,02 \text{ g}$$

Pour l'antimoine: * Sb (s) + S₂ (g) → SbS₂ (s)

121,75 g d'antimoine vont réagir avec 64,2 g de soufre pour donner SbS₂

0,5 g " " " " Y₇

$$Y_7 = \frac{0,5 \times 64,2}{121,75} = 0,26 \text{ g}$$

* 2 Sb(s) + $\frac{3}{2}$ S₂(g) → Sb₂S₃ (s) (la plus probable)

2x 121,75 g d'antimoine vont réagir avec $\frac{3}{2}$ x 64,2 g de soufre p/donner Sb₂S₃
0,5 g " " " " Y'₇

$$Y'_7 = \frac{0,5 \times 3 \times 64,2}{2 \times 2 \times 121,75} = 0,20 \text{ g}$$

* 4 Sb (s) + 3 S₂ (g) → Sb₄S₆ (s)

4 x 121,75 g d'antimoine vont réagir avec 3x64,2 g de soufre pour donner Sb₄S₆
0,5 g " " " " Y''₇

$$Y''_7 = \frac{0,5 \times 3 \times 64,2}{4,121,75} = 0,20 \text{ g}$$

Donc verifions est ce que le soufre qui a réagi avec tous les éléments pour donner les sulfures concide avec la masse des soufres dans le minerai de zinc algerien.

$$Y_1 + Y_2 + Y_3 = 257,68 + 2,32 + 0,43 = 260,43 \text{ g} = f \text{ (Suite page 40)}$$

$$310 - 260,89 = 49,11 \text{ g}$$

$$310 - 260,82 = 49,18 \text{ g}$$

$$310 - 260,76 = 49,24 \text{ g}$$

$$310 - 260,83 = 49,17 \text{ g}$$

$$310 - 260,77 = 49,23 \text{ g}$$

DONC POUR TOUTES LES COMBINAISONS QUI PEUVENT AVOIR LIEU. IL Y A UN EXCES DE SOUFRE
DONC ON PEUT CONCLURE QUE TOUS LES ELEMENTS CITES ZN, CU, PB, Ag, Cd, AS ET SB SE
TROUVENT A L'ETAT SULFURE.

LES SULFURES QUI SE FORMENT GENERALEMENT ET QUI SONT LES PLUS STABLES SONT LES
SUIVANTS :

POUR LE ZINC : ZNS (BLENDE) SPHALERITE OU WURTZITE

POUR LE PLOMB PbS

POUR LE CADMIUM CdS

POUR LE CUIVRE CuS, Cu₂S

POUR L'ARGENT Ag₂S

POUR L'ARSENIC AS₂S₂, 1S₂S₃

AS₂ S₃ EST PLUS REPANDU (L'ORPIMENT) LE PLUS STABLE POUR L'ANTIMOINE

Sb₂S₂, Sb₂S₃, Sb₄S₆

Sb₂S₃ EST LE PLUS REPANDU (STIBINE).

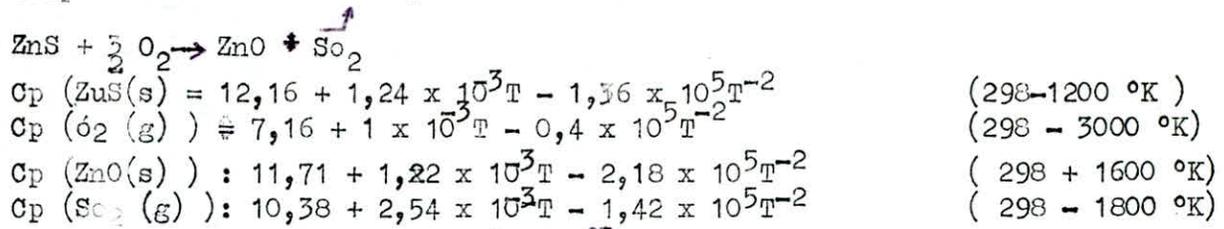
$$\begin{aligned}
 f + y_4 &= 260,43 + 0,23 = 260,66 \text{ g} = j^1 \\
 f + y_4 &= 260,43 + 0,11 = 260,54 \text{ g} = j^2 \\
 j_1 + y_5 &= 260,66 + 8,93 \times 10^{-3} = 260,67 \text{ g} = h^1 \\
 j_2 + y_5 &= 260,54 + 8,93 \times 10^{-3} = 260,55 \text{ g} = h^2 \\
 h_1 + y_6 &= 260,67 + 0,013 = 260,68 \text{ g} = k^1 \\
 h_1 + y_6 &= 260,67 + 0,02 = 260,69 \text{ g} = k^2 \\
 h_2 + y_6 &= 260,55 + 0,013 = 260,56 \text{ g} = k^3 \\
 h_2 + y_6 &= 260,55 + 0,02 = 260,57 \text{ g} = k^4 \\
 k^1 + y_7 &= 260,68 + 0,26 = 260,94 \text{ g} = \\
 k^1 + y_7 &= 260,68 + 0,20 = 260,88 \text{ g} \\
 k^1 + y_7 &= 260,68 + 0,20 = 260,88 \text{ g} \\
 k^2 + y_7 &= 260,69 + 0,26 = 260,95 \text{ g} \\
 k^2 + y_7 &= 260,69 + 0,20 = 260,89 \text{ g} \\
 k^2 + y_7 &= 260,69 + 0,20 = 260,89 \text{ g} \\
 k^3 + y_7 &= 260,56 + 0,26 = 260,82 \text{ g} \\
 k^3 + y_7 &= 260,56 + 0,20 = 260,76 \text{ g} \\
 k^3 + y_7 &= 260,56 + 0,20 = 260,76 \text{ g} \\
 k^4 + y_7 &= 260,57 + 0,26 = 260,83 \text{ g} \\
 k^4 + y_7 &= 260,57 + 0,20 = 260,77 \text{ g} \\
 k^4 + y_7 &= 260,57 + 0,20 = 260,77 \text{ g}
 \end{aligned}$$

DONC POUR TOUS LES CALCULS ON REMARQUE QU'IL Y A UN EXES DE SOUFRE. L'EXES DE SOUFRE POUR LES DIFFERENTES COMBINAISONS SERA LE SUIVANT SACHANT QUE LA MASSE DU SOUFRE DANS LE MINERAL POUR LA CONCENTRATION ACTUELLE EST 310 g.

DONC

$$\begin{aligned}
 310 - 260,94 &= 49,06 \text{ g} \\
 310 - 260,88 &= 49,12 \text{ g} \\
 310 - 260,95 &= 49,05 \text{ g} \quad (\text{suite page 39})
 \end{aligned}$$

Lors du grillage ces réactions peuvent avoir lieu mais suivant des intervalles de températures différentes, alors pour les réactions on peut citer



$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = (10,38 + 11,71 - 12,16 - \frac{3}{2} \times 7,16) + (2,54 + 1,22 - 1,24 - \frac{3}{2} \times 1) 10^{-3}T + (-1,42 - 2,18 + 1,36 + \frac{3}{2} \times 0,4) 10^{-5}T^{-2}$$

$$\Delta C_p = -0,81 + 1,02 \times 10^{-3}T - 1,64 \times 10^{-5}T^{-2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (-0,81 + 1,02 \times 10^{-3}T - 1,64 \times 10^{-5}T^{-2}) dt$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 - 0,81(T-298) + \frac{1,02 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + 1,64 \times 10^{-5} (\frac{1}{T} - \frac{1}{298})$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 - 0,81 \times 298 - \frac{1,02 \times 10^{-3} \times 298^2}{2} - \frac{1,64 \times 10^{-5}}{298} - 0,81 T + \frac{1,02 \times 10^{-3} T^2}{2} + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 - 354,25 - 0,81 T + 0,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{T}$$

$$H_{298}^0 (\text{ZnO}) = -83,2 \text{ kcal/mole} \quad , H_{298}^0 (\text{SO}_2) = -70,95 \text{ Kcal/mole} \quad H_{298}^0 (\text{ZnS}) = -48,2 \text{ Kcal/mole}$$

$$H_{298}^0 (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_{298}^0 = H_{298}^0 (\text{SO}_2) + H_{298}^0 (\text{ZnO}) - H_{298}^0 (\text{ZnS}) = -70,95 - 83,2 + 48,2 = -105,95 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_T = -105,95 \times 10^3 - 354,25 - 0,81 T + 0,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_T = -106304,25 - 0,81 T + 0,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$S_{298}^0 (\text{SO}_2) = 59,25 \frac{\text{cal}}{\text{deg, mole}} \quad S_{298}^0 (\text{ZnO}) = 10,4 \frac{\text{Cal}}{\text{deg, mole}} \quad S_{298}^0 (\text{ZnS}) = 13,8 \frac{\text{Cal}}{\text{deg, mole}}$$

$$S_{298}^0 (\text{O}_2) = 49,02 \text{ cal/deg, mole}$$

.../...

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ} (SO_2) + S_{298}^{\circ} (ZnO) - S_{298}^{\circ} (ZnS) - \frac{3}{2} S_{298}^{\circ} (O_2)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 59,25 + 10,4 - 13,8 - \frac{3}{2} \times 49,02 = -17,68 \text{ Cal/deg, mole}$$

$$\Delta S_T = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dt}{T} \quad \Delta C_p = -0,81 + 1,02 \times 10^{-3} T - 1,64 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta S_T = -17,68 - 0,81 \ln T/298 + 1,02 \times 10^{-3} (T-298) + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

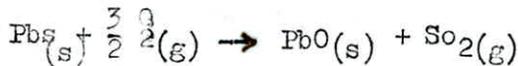
$$\Delta S_T = -17,68 + 0,81 \ln 298 - 1,02 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{1,64 \times 10^{-5}}{2 \times 298^2} - 0,81 \ln T + 1,02 \times 10^{-3} T + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{2 T^2}$$

$$\Delta S_T = -14,29 - 0,81 \ln T + 1,02 \times 10^{-3} T + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T^2}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

$$\Delta G_T = -106304,25 - 0,81 T + 0,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,64 \times 10^{-5}}{T} - T(-14,29 - 0,81 \ln T + 1,02 \times 10^{-3} T + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T^2})$$

$$\Delta G_T = -106304,25 + 13,48 T - 0,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T} + 0,81 T \ln T \quad \text{pour le zinc}$$



$$C_p (PbS) = 10,66 + 3,92 \times 10^{-3} T \quad (298 + 900 \text{ } ^{\circ}K)$$

$$C_p (O_2(g)) = 7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298 + 3000 \text{ } ^{\circ}K)$$

$$C_p (PbO(s))_{\text{yellow}} = 9,05 + 6,6,4 \times 10^{-3} T \quad (298 + 1000 \text{ } ^{\circ}K)$$

$$C_p (SO_2(g)) = 10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298 + 1800 \text{ } ^{\circ}K)$$

$$\Delta C_p = (10,38 + 9,05 - 10,66 - \frac{3}{2} \times 7,16) + (2,54 + 6,4 - 3,92 - \frac{3}{2} \times 1) \times 10^{-3} T + (-1,42 + \frac{3}{2} \times 0,4) \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta C_p = -1,97 + 3,52 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad H_{298}^{\circ} (PbS(s)) = -22,5 \text{ Kcal/mole}$$

$$H_{298}^{\circ} (O_2(g)) = 0$$

$$H_{298}^{\circ} (PbO(s)) = -52,4 \text{ Kcal/mole}, \quad H_{298}^{\circ} (SO_2(g)) = -70,95 \text{ Kcal/mole}$$

...//...

$$\Delta H^{\circ}_{298} = H^{\circ}_{298}(\text{SO}_2) + H^{\circ}_{298}(\text{PbO}) - H^{\circ}_{298}(\text{PbS}) - \frac{3}{2} H^{\circ}_{298}(\text{O}_2)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -70,95 - 52,4 + 22,5 = -100,85 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_T = -100,85 \times 10^3 + \int_{298}^T (-1,97 + 3,52 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$\Delta H_T = -100,85 \times 10^3 - 1,97(T-298) + 3,52 \times 10^{-3} (T^2 - 298^2) + 0,82 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T = -100,85 \times 10^3 + 1,97 \times 298 - \frac{3,52 \times 10^{-3} \times 298^2}{2} - \frac{0,82 \times 10^{-5}}{298} - 1,97T + \frac{3,52 \times 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_T = -100694,40 - 1,97 T + 1,76 \times 10^{-3} T^2 + 0,82 \times 10^{-5} \frac{1}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (-1,97 + 3,52 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^2) \frac{dT}{T}$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{SO}_2(g)) = 59,25 \text{ cal/deg.mole} \quad S^{\circ}_{298}(\text{PbO}(s)) = 15,60 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{PbS}(s)) = 21,8 \text{ cal/deg.mole} \quad S^{\circ}_{298}(\text{O}_2(g)) = 49,02 \text{ cal/deg.mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{298}(\text{SO}_2) + S^{\circ}_{298}(\text{PbO}) - S^{\circ}_{298}(\text{PbS}) - \frac{3}{2} S^{\circ}_{298}(\text{O}_2)$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = 59,25 + 15,6 - 21,8 - \frac{3}{2} \times 49,02 = -20,48 \text{ cal/mole deg.}$$

$$\Delta S_T = -20,48 - 1,97 \ln \frac{T}{298} + 3,52 \times 10^{-3} (T-298) + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

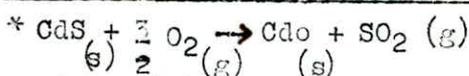
$$\Delta S_T = -20,48 + 1,97 \ln \frac{T}{298} - 3,52 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{0,82 \times 10^{-5}}{2 \times 298^2} - 1,97 \ln T + 3,52 \times 10^{-3} T + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{2 T^2}$$

$$\Delta S_T = -10,77 - 1,97 \ln T + 3,52 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^{-5}}{T^2}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T = -100694,40 - 1,97 T + 1,76 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T} - T \left(-10,77 - 1,97 \ln T + 3,52 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^{-5}}{T^2} \right)$$

$$\Delta G_T = -100694,4 - 1,97T + 1,76 \times 10^{-3} T^2 + \frac{982 \times 10^5}{T} + 10,77 T + 1,97 T \ln T - 3,52 \times 10^{-3} T^2 - \frac{0,41 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta G_T = -100694,4 + 8,8 T - 1,76 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,41 \times 10^5}{T} + 1,97 T \ln T$$



$$C_p(\text{CdS}(s)) = 12,9 + 0,9 \times 10^{-3} T \quad (298 - 1273)$$

$$\frac{3}{2} C_p(\text{O}_2(g)) = \frac{3}{2} (7,16 + 1 \times 10^{-3} T^2 - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2}) \quad (298 - 3000)$$

$$C_p(\text{CdO}(s)) = 9,65 + 2,08 \times 10^{-3} T \quad (298 + 1200)$$

$$C_p(\text{SO}_2(g)) = 10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298 - 1800 \text{ } ^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta C_p = \left(10,38 + 9,65 - 12,9 - \frac{3}{2} \times 7,16 \right) + \left(2,54 + 2,08 - \frac{3}{2} \times 0,9 \right) 10^{-3} T + \left(-1,42 + \frac{3}{2} \times 0,4 \right) 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta C_p = -3,61 + 2,22 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$H_{298}^0 (SO_2) = -70,95 \text{ Kcal/mole}$$

$$H_{298}^0 (CO) = -61,1 \text{ Kcal/mole}$$

$$H_{298}^0 (CO_2) = -34,5 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298}^0 = H_{298}^0 (SO_2) + H_{298}^0 (CO) - H_{298}^0 (CO_2) = -70,95 - 61,1 + 34,5 = -97,55 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_T = -97,55 \times 10^3 - 3,61(T-298) + \frac{2,22 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + 0,82 \times 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T = -97,55 \times 10^3 + 3,61 \times 298 - 2,22 \times 10^{-3} \times 298^2 - 0,82 \times 10^5 \times \frac{1}{298} - 3,61 T + \frac{2,22 \times 10^{-3}}{2} T^2 + 0,82 \times 10^5 \times \frac{1}{T}$$

$$\Delta H_T = -96847,96 - 3,61 T + 1,11 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

- $S_{298}^0 (CO_2) = 16,5 \text{ kcal/mole} \cdot \text{deg}$
- $S_{298}^0 (CO) = 13,1 \text{ "}$
- $S_{298}^0 (SO_2) = 59,25 \text{ "}$
- $S_{298}^0 (O_2) = 49,02 \text{ "}$

$$\Delta S_{298}^0 = 59,25 + 13,1 - 16,5 - \frac{3}{2} \times 49,02 = -17,68 \text{ Cal/mole deg.}$$

$$\Delta S_T = -17,68 + \int_{298}^T (-3,61 + 2,22 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_T = -17,68 - 3,61 \ln \frac{T}{298} + 2,22 \times 10^{-3} (T - 298) + 0,41 \times 10^5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_T = -17,68 + 3,61 \ln 298 - 2,22 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{0,41 \times 10^5}{298^2} - 3,61 \ln T + 2,22 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2}$$

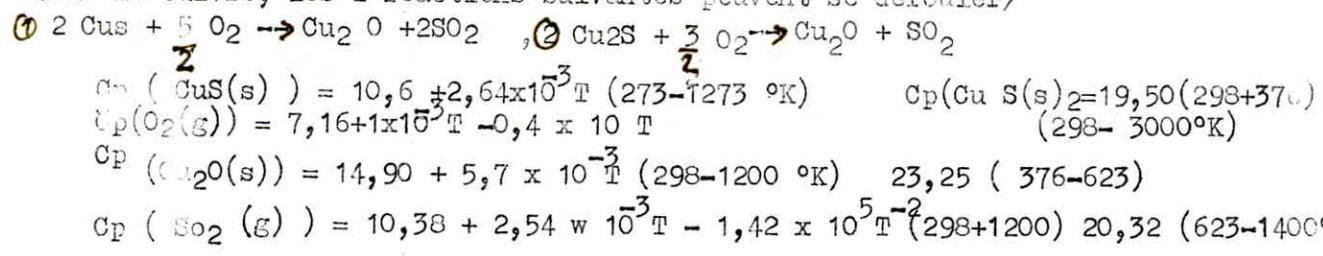
$$\Delta S_T = 1,76 - 3,61 \ln T + 2,22 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta G_T = -96847,96 - 3,61 T + 1,11 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T} - T \left(1,76 - 3,61 \ln T + 2,22 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2} \right)$$

$$\Delta G_T = -96847,96 - 3,61 T + 1,11 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T} - 1,76 T + 3,61 T \ln T - 2,22 \times 10^{-3} T^2 - \frac{0,41 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta G_T = -96847,96 - 5,37 T - 1,11 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,41 \times 10^5}{T} + 3,61 T \ln T$$

Pour le cuivre, les 2 réactions suivantes peuvent se dérouler/



$$\Delta C_p = 2 C_p(\text{SO}_2) + C_p(\text{Cu}_2\text{O}) - 2 C_p(\text{CuS}) - \frac{5}{2} C_p(\text{O}_2)$$

$$\Delta C_p = 2(10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^2) + (14,90 + 5,7 \times 10^{-3} T) - 2(10,6 + 2,64 \times 10^{-3} T) - \frac{5}{2}(7,16 + 1 \times 10^{-5} T - 0,4 \times 10^{-7} T^2) =$$

$$\Delta C_p = (2 \times 10,38 + 14,9 - 2 \times 10,6 - 5 \times 7,16) + (2 \times 2,54 + 5,7 - 2 \times 2,64 - \frac{5}{2}) \times 10^{-3} T + (2 \times -1,42 + 5 \times 0,4) \times 10^{-5} T^2$$

$$\Delta C_p = -3,44 + 3 \times 10^{-3} T - 1,84 \times 10^{-5} T^2$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T (-3,44 + 3 \times 10^{-3} T - 1,84 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 H_{298}^\circ(\text{SO}_2) + H_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - 2 H_{298}^\circ(\text{CuS}) - \frac{5}{2} H_{298}^\circ(\text{O}_2)$$

$$= -2 \times 70,95 - 40,0 + 2 \times 21,1 = -157,7 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ - 3,44 (T-298) + \frac{3}{2} \times 10^{-3} (T^2 - 298^2) + 1,84 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T = -157,7 \times 10^3 + 3,44 \times 298 - \frac{3}{2} \times 10^3 \times 298^2 - \frac{1,84 \times 10^5}{298} - 3,44 T + \frac{3}{2} \times 10^3 T^2 + \frac{1,84 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta H_T = -157425,54 - 3,44 T + 1,5 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,84 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T (-3,44 + 3 \times 10^{-3} T - 1,84 \times 10^{-5} T^2) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + (-3,44) \ln T/298 + 3 \times 10^{-3} (T-298) + \frac{1,84 \times 10^5}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + 3,44 \ln 298 - 3 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{1,84 \times 10^5}{2 \times 298^2} - 3,44 \ln T + 3 \times 10^{-3} T + \frac{1,84 \times 10^5}{2 T^2}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 S_{298}^\circ(\text{SO}_2) + S_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - 2 S_{298}^\circ(\text{CuS}) - \frac{5}{2} S_{298}^\circ(\text{O}_2)$$

$$= 2 \times 59,25 + 22,45 - 2 \times 15,9 - \frac{5}{2} \times 49,02 = -13,4 \text{ cal/deg.mole}$$

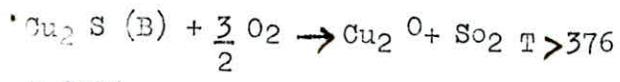
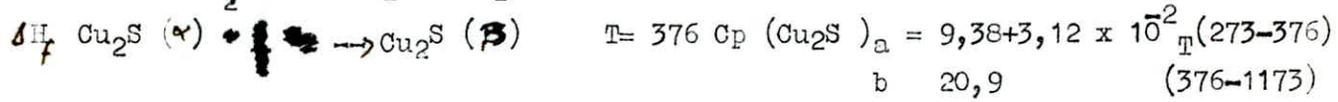
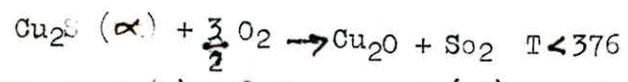
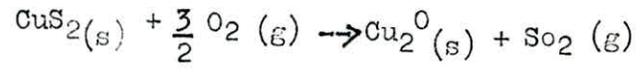
$$\Delta S_T = -13,4 + 3,44 \ln 298 - 3 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{1,84 \times 10^5}{2 \times 298^2} - 3,44 \ln T + 3 \times 10^{-3} T + \frac{1,84 \times 10^5}{2 T^2}$$

.../...

$$\Delta S_T = 4,27 - 3,44 \ln T + 3,10^3 T + \frac{0,92 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T = -157425,54 - 3,44 T + 1,5 \times 10^3 T^2 + \frac{1,84 \times 10^5}{T} - T(4,27 - 3,44 \ln T + 3,10^3 T + 0,92 \times 10^5 / T^2)$$

$$\Delta G_T = -157425,54 - 7,71 T - 1,5 \times 10^3 T^2 + \frac{0,92 \times 10^5}{T} + 3,44 T \ln T \quad \text{pour le CuS}$$



T < 376

$$\Delta H_f^\circ = 23 \text{ KJ/mole}$$

α: orthorhombique
β: Monochimique

$$\Delta C_{p1} =$$

$$\Delta C_{p1} = (10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2}) + (14,90 + 5,70 \times 10^{-3} T) - (9,38 + 3,12 \times 10^{-2} T) - \frac{3}{2} (7,16 + 1,1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2})$$

$$\Delta C_{p1} = (10,38 + 14,90 - 9,38 - 1,5 \times 7,16) + (2,54 + 5,7 - 31,2 - 1,5) \times 10^{-3} T + (-1,42 + 0,6) \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta C_{p1} = 5,16 - 24,46 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_{p1} dT \quad \Delta H_{298}^\circ = H_{298}^\circ(\text{SO}_2) + H_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{O}) - H_{298}^\circ(\text{Cu}_2\text{S}) - \frac{3}{2} H_{298}^\circ(\text{O}_2)$$

= -70,95 - 40 + 19,6 = -91,35 Kcal/mole

$$\Delta H_T = -91,35 \times 10^3 + \int_{298}^T (5,16 - 24,46 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_T = -91,35 \times 10^3 + (5,16)(T-298) - \frac{24,46 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + 0,82 \times 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T = -91,35 \times 10^3 - (5,16 \times 298) + \frac{(24,46 \times 10^{-3} \times 298^2)}{2} - \frac{(0,82 \times 10^5)}{298} + 5,16 T - 12,23 \times 10^3 T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta H_T = -92076,77 + 5,16 T - 12,23 \times 10^3 T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_{p1} \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T (5,16 - 24,46 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

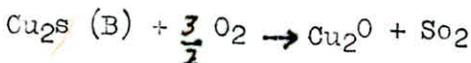
.../...

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + 5,16 \ln \frac{T}{298} - 24,46 \times 10^{-3} (T-298) + 0,41 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} - 5,16 \ln \frac{298}{T} + 24,46 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{0,41 \times 10^{-5}}{298^2} + 5,16 \ln T - 24,46 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^{-5}}{T^2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ} (SO_2) + S_{298}^{\circ} (Cu_2O) - S_{298}^{\circ} (Cu_2S) - \frac{3}{2} S_{298}^{\circ} (O_2) \\ &= 59,25 + 22,45 - 28,5 - \frac{3}{2} \times 49,02 = -20,33 \text{ Cal/deg, mole} \end{aligned}$$

$$\Delta S_T = -42,9 + 5,16 \ln T - 24,46 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^{-5}}{T^2} :$$



$$T > 376 \quad \Delta H_T = \Delta H_{376} + \Delta H_f + \int_{376}^T \Delta C_{p2} dT$$

$$\Delta C_{p2} = (10,58 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2}) + (14,9 + 5,7 \times 10^{-3} T) - (20,9) - \frac{3}{2} (7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^2)$$

$$\Delta C_{p2} = (10,58 + 14,9 - 20,9 - 1,5 \times 7,16) + (2,54 + 5,7 - 1,5) \times 10^{-3} T + (-1,42 + 0,6) \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta C_{p2} = -6,36 + 6,74 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\begin{aligned} \int_{376}^T (-6,36 + 6,74 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}) dT &= -6,36(T-376) + \frac{6,74 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 376^2) - \frac{0,82 \times 10^{-5}}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{376} \right) \\ &= 6,36 \times 376 - \frac{6,74 \times 10^{-3} \times 376^2}{2} - \frac{0,82 \times 10^{-5}}{376} - 6,36 T + 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T} \\ &= 1696,84 - 6,36 T + 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{376} = -92076,77 + 5,16 \times 376 - 12,23 \times 10^{-3} \times 376^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{376} = -91647,55 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta H_T = -91647,55 - \frac{23 \times 10^3}{4,18} + 1696,84 - 6,36 T + 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_T = -95453,10 - 6,36 T + 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^{-5}}{T} :$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{376} - \frac{H_f}{376} + \int_{376}^T \Delta C_{p2} \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned} \int_{376}^T \Delta C_{p2} \frac{dT}{T} &= \int_{376}^T (-6,36 + 6,74 \times 10^{-3} T - 0,82 \times 10^{-5} T^{-2}) \frac{dT}{T} = -6,36 \ln \frac{T}{376} + 6,74 \times 10^{-3} (T-376) \\ &\quad + 0,41 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{376^2} \right) \dots/\dots \end{aligned}$$

$$= 5,36 \ln 376 - 6,74 \times 10^{-3} \times 376 - \frac{0,41 \times 10^5}{376^2} = -6,36 \ln T + 6,74 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2}$$

$$= 34,89 - 6,36 \ln T + 6,74 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta S_{376} = -42,9 = 5,16 \ln 376 - 24,46 \times 10^{-3} \times 376 + \frac{0,41 \times 10^5}{376^2} = -21,21 \text{ cal /deg ,mole}$$

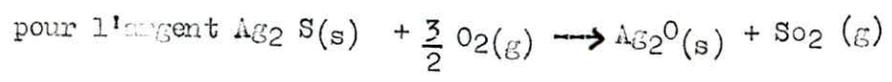
$$\Delta S_T = -21,21 - \frac{23 \times 10^3}{4,18 \times 376} + 34,89 - 6,36 \ln T + 6,74 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta S_T = -0,95 - 6,36 \ln T + 6,74 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T = -95453,10 - 6,36 T + 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T} - T(-0,95 - 6,36 \ln T + 6,74 \times 10^{-3} T + \frac{0,41 \times 10^5}{T^2})$$

$$\Delta G_T = -95453,10 - 5,41 T - 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,41 \times 10^5}{T} + 6,36 T \ln T \quad \text{:}$$

pour le Cu₂S



$$\Delta C_p = C_p(SO_2) + C_p(Ag_2O) - C_p(Ag_2S) - \frac{3}{2} C_p(O_2)$$

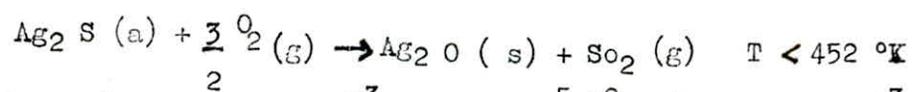
$$C_p(SO_2(g)) = 10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298-1800 \text{ }^\circ K)$$

$$C_p(Ag_2O(s)) = 14,18 + 9,75 \times 10^{-3} T - 1 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298-500 \text{ }^\circ K)$$

$$C_p(O_2(g)) = 7,16 + 1,10 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298-3000 \text{ }^\circ K)$$

$$C_p(Ag_2S(s)) \quad a = 10,13 + 26,40 \times 10^{-3} T \quad (298-452) \quad \Delta H_T = 14 \text{ KJ/mole}$$

$$b = 21,64 \quad (452, -850)$$



$$\Delta C_{p2} = (10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2}) + (14,18 + 9,75 \times 10^{-3} T - 1 \times 10^{-5} T^{-2}) - (10,13 + 26,4 \times 10^{-3} T) - \frac{3}{2} (7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2})$$

$$\Delta C_{p1} = (10,38 + 14,18 - 10,13 - 1,5 \times 7,16) + (2,54 + 9,75 - 26,4 - 1,5) \times 10^{-3} T + (-1,42 - 1 + 0,6) \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta C_{p1} = 3,69 - 15,61 \times 10^{-3} T - 1,82 \times 10^{-5} T^{-2} \quad \text{:}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_{p1} dT = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (3,69 - 15,61 \times 10^{-3} T - 1,82 \times 10^{-5} T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{298}^{\circ}(SO_2) + H_{298}^{\circ}(Ag_2O) - H_{298}^{\circ}(Ag_2S) - \frac{3}{2} H_{298}^{\circ}(O_2)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -70,95 - 7,3 + 7,6 = -70,65 \text{ Kcal /mole}$$

$$\Delta H_T = -70,65 \times 10^3 + 3,69 \times 298 + \frac{15,61 \times 10^{-3}}{2} \times 298^2 - \frac{1,82 \times 10^{-5}}{298} + \frac{3,69 T - 15,61 \times 10^{-3} T^2}{2} + \frac{1,82 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_T = -71667,24 + 3,69 T - 7,81 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,82 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (3,69 - 15,61 \times 10^{-3} T - 1,82 \times 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

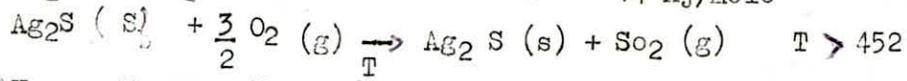
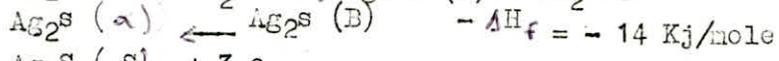
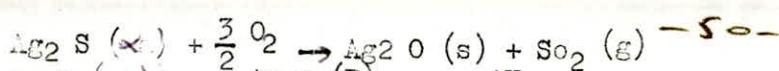
$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + 3,69 \ln \frac{T}{298} - 15,61 \times 10^{-3} (T - 298) + 0,91 \times 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ} (SO_2) + S_{298}^{\circ} (Ag_2O) - S_{298}^{\circ} (Ag_2S) - \frac{3}{2} S_{298}^{\circ} (O_2)$$

$$59,25 + 29,1 - 34,5 - \frac{3}{2} \times 49,02 = -19,68 \text{ cal / mole .deg}$$

$$\Delta S_T = -37,07 + 3,69 \ln T - 15,61 \times 10^{-3} T + \frac{0,91 \times 10^5}{T}$$

.....



$$\Delta H_T = \Delta H_{452} - \Delta H_f + \int_{452}^{\text{T}} \Delta C_{p2} dt$$

$$\Delta C_{p2} = (10,38 + 2,54 \times 10^{-3} \text{T} - 1,42 \times 10^{-5} \text{T}^{-2}) + (14,18 + 9,75 \times 10^{-3} \text{T} - 1 \times 10^{-5} \text{T}^{-2}) - (21,64) - \frac{3}{2}(7,16 + 1 \times 10^{-3} \text{T} - 0,4 \times 10^{-5} \text{T}^{-2})$$

$$\Delta C_{p2} = (10,38 + 14,18 - 21,64 - 1,5 \times 7,16) + (2,54 + 9,75 - 1,5) \times 10^{-3} \text{T} + (-1,42 - 1 + 0,6) \times 10^{-5} \text{T}^{-2}$$

$$\therefore \Delta C_{p2} = -7,82 + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} - 1,82 \times 10^{-5} \text{T}^{-2} :$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{452} - \Delta H_f + \int_{452}^{\text{T}} (-7,82 + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} - 1,82 \times 10^{-5} \text{T}^{-2}) dT$$

$$\int_{452}^{\text{T}} (-7,82 + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} - 1,82 \times 10^{-5} \text{T}^{-2}) dT = -7,82 (\text{T} - 452) + \frac{10,79 \times 10^{-3}}{2} (\text{T}^2 - 452^2) + 1,82 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{\text{T}} - \frac{1}{452} \right)$$

$$= 7,82 \times 452 - \frac{10,79 \times 10^{-3}}{2} \times 452^2 - 1,82 \times 10^{-5} - 7,82 \text{T} + \frac{10,79 \times 10^{-3}}{2} \text{T}^2 + \frac{1,82 \times 10^{-5}}{\text{T}}$$

$$= 2029,77 - 7,82 \text{T} + 5,4 \times 10^{-3} \text{T}^2 + \frac{1,82 \times 10^{-5}}{\text{T}}$$

$$\Delta H_{T2} = -71192,32 - \frac{14 \times 10^3}{4,18} + 2029,77 - 7,82 \text{T} + 5,4 \times 10^{-3} \text{T}^2 + \frac{1,82 \times 10^{-5}}{\text{T}}$$

$$\therefore \Delta H_T = -72511,83 - 7,82 \text{T} + 5,4 \times 10^{-3} \text{T}^2 + \frac{1,82 \times 10^{-5}}{\text{T}} :$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{452} - \frac{\Delta H_f}{\text{T}} + \int_{452}^{\text{T}} \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{452} - \frac{\Delta H_f}{452} + \int_{452}^{\text{T}} (-7,82 + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} - 1,82 \times 10^{-5} \text{T}^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$S_{452} = -37,07 + 3,69 \ln 452 - 15,61 \times 10^{-3} \times 452 + \frac{0,91 \times 10^5}{452} = 179,76 \text{ cal/mole deg}$$

$$\int_{452}^{\text{T}} (-7,82 + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} - 1,82 \times 10^{-5} \text{T}^{-2}) \frac{dT}{T} = -7,82 \ln \frac{\text{T}}{452} + 10,79 \times 10^{-3} (\text{T} - 452) + 0,91 \times 10^5 \left(\frac{1}{\text{T}^2} - \frac{1}{452^2} \right)$$

$$= 7,82 \ln 452 - 10,79 \times 10^{-3} \times 452 - \frac{0,91 \times 10^5}{452^2} - 7,82 \ln \text{T} + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} + \frac{0,91 \times 10^5}{\text{T}^2}$$

$$= 42,49 - 7,82 \ln \text{T} + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} + \frac{0,91 \times 10^5}{\text{T}^2}$$

$$\Delta S_T = 179,76 - \frac{14 \times 10^3}{4,18 \times 452} + 42,49 - 7,82 \ln \text{T} + 10,79 \times 10^{-3} \text{T} + \frac{0,91 \times 10^5}{\text{T}^2}$$

....

$$\Delta S_T = 214,84 - 7,82 \ln T + 10,79 \times 10^{-3} T + \frac{0,91 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T = -72511,83 - 7,82 T + 5,4 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,82 \times 10^5}{T} - T \left(214,84 - 7,82 \ln T + 10,79 \times 10^{-3} T + \frac{0,91 \times 10^5}{T^2} \right)$$

$$\Delta G_T = -72511,83 - 222,66 T - 5,4 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,91 \times 10^5}{T} + 7,82 T \ln T \quad \text{pour l'argent}$$

* Pour l'arsenic



$$C_p(\text{SO}_2) = 10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298 - 1800^\circ\text{K})$$

$$C_p(\text{As}_2\text{O}_3) = 8,37 + 48,6 \times 10^{-3} T \quad (273 - 548^\circ\text{K})$$

$$C_p(\text{O}_2)(\text{g}) = 7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (298 - 3000^\circ\text{K})$$

$$C_p(\text{As}_2\text{S}_3) = 25,8 \quad (293 - 373) \text{ techniques de l'ingenieur (genie chimique)}$$

$$\Delta C_p = 3 C_p(\text{SO}_2) + C_p(\text{As}_2\text{O}_3) - C_p(\text{As}_2\text{S}_3) - \frac{9}{2} C_p(\text{O}_2)$$

$$\Delta C_p = 3(10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^{-2}) + (8,37 + 48,6 \times 10^{-3} T) - 25,8 - \frac{9}{2}(7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^{-2})$$

$$\Delta C_p = (3 \times 10,38 + 8,37 - 25,8 - \frac{9}{2} \times 7,16) + (3 \times 2,54 + 48,6 - \frac{9}{2}) 10^{-3} T + (3 \times -1,42 + \frac{9}{2} \times 0,4) 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta C_p = -18,51 + 51,72 \times 10^{-3} T - 2,46 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (-18,51 + 51,72 \times 10^{-3} T - 2,46 \times 10^{-5} T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 - 18,51(T - 298) + \frac{51,72 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + 2,46 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + 18,51 \times 298 - \frac{51,72 \times 10^{-3}}{2} \times 298^2 - \frac{2,46 \times 10^{-5}}{298} - 18,51 T + \frac{51,72 \times 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{2,46 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_{298}^0 = 3H_{298}^0(\text{SO}_2) + H_{298}^0(\text{As}_2\text{O}_3) - H_{298}^0(\text{As}_2\text{S}_3) - \frac{9}{2} H_{298}^0(\text{O}_2)$$

$$= 3 \times -70,95 - 156,15 + 30 = -339 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_T = -559 \times 10^3 + 18,51 \times 298 - \frac{51,72 \times 10^3 \times 298^2}{2} - \frac{2,46 \times 10^5}{298} - 18,51 T + \frac{25,86 \times 10^3 T^2}{2} + \frac{2,46 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta H_T = -336605,99 - 18,51 T + 25,86 \times 10^3 T^2 + \frac{2,46 \times 10^5}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^{\circ} \int_{298}^T (-18,51 + 51,72 \times 10^3 T - 2,46 \times 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} - 18,51 \ln \frac{T}{298} + 51,72 \times 10^3 (T - 298) + 1,23 \times 10^5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + 18,51 \ln 298 - 51,72 \times 10^3 \times 298 - \frac{1,23 \times 10^5}{298^2} - 18,51 \ln T + 51,72 \times 10^3 T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 3 S_{298}^{\circ}(SO_2) + S_{298}^{\circ}(Sb_2O_3) - S_{298}^{\circ}(Sb_2S_3) - \frac{9}{2} S_{298}^{\circ}(O_2)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 3 \times 59,25 + 29,33 - \frac{9}{2} \times 49,02 \quad \text{Cal/mole deg} = -13,51 \frac{\text{cal}}{\text{mole deg}}$$

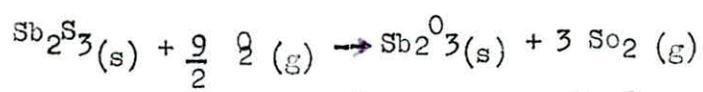
$$\Delta S_T = -13,51 + 18,51 \ln 298 - 51,72 \times 10^3 \times 298 - \frac{1,23 \times 10^5}{298^2} - 18,51 \ln T + 51,72 \times 10^3 T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta S_T = 75,15 - 18,51 \ln T + 51,72 \times 10^3 T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} = -336605,99 - 18,51 T + \frac{25,86 \times 10^3 T^2}{2} + \frac{2,46 \times 10^5}{T} - T \left(75,15 - 18,51 \ln T + 51,72 \times 10^3 T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2} \right)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -336605,99 - 93,66 T - 25,86 \times 10^3 T^2 + \frac{1,23 \times 10^5}{T} + 18,51 T \ln T \quad \text{pour l'arsenic}$$

* Pour l'antimoine, la réaction qui suit se déroule généralement :



$$C_p(SO_2(g)) = 10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^2 \quad (298 + 1800^{\circ}K)$$

$$C_p(Sb_2O_3(s)) = 19,1 + 17,1 \times 10^{-3} T \quad (273 - 930^{\circ}K)$$

$$C_p(Sb_2S_3(s)) = 24,2 + 13,2 \times 10^{-3} T \quad (298 - 821^{\circ}K)$$

$$C_p(O_2(g)) = 7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^2 \quad (298 + 3000^{\circ}K)$$

$$\Delta C_p = 3 C_p(SO_2) + C_p(Sb_2O_3) - C_p(Sb_2S_3) - \frac{9}{2} C_p(O_2)$$

$$\Delta C_p = 3(10,38 + 2,54 \times 10^{-3} T - 1,42 \times 10^{-5} T^2) + (19,1 + 17,1 \times 10^{-3} T) - (24,2 + 13,2 \times 10^{-3} T) - \frac{9}{2}(7,16 + 1 \times 10^{-3} T - 0,4 \times 10^{-5} T^2)$$

$$\Delta C_p = (3 \times 10,38 + 19,1 - 24,2 - 4,5 \times 7,16) + (3 \times 2,54 + 17,1 - 13,2 - 4,5) 10^{-3} T + (3 \times -1,42 + 1,8) 10^{-5} T^2$$

.../...

$$\Delta C_p = -6,18 + 7,02 \times 10^{-3} T - 2,46 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dt = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (-6,18 + 7,02 \times 10^{-3} T - 2,46 \times 10^{-5} T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} - 6,18(T - 298) + 3,51 \times 10^{-3}(T^2 - 298^2) + 2,46 \times 10^{-5} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + 6,18 \times 298 - 3,51 \times 10^{-3} \times 298^2 - \frac{2,46 \times 10^{-5}}{298} - 6,18 T + 3,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{2,46 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 3 H_{298}^{\circ} (SO_2) + H_{298}^{\circ} (Sb_2O_3) - H_{298}^{\circ} (Sb_2S_3) - \frac{9}{2} H_{298}^{\circ} (O_2)$$

$$= 3 \times -70,95 - 167 + 40,5 = -339,35 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_T = -338645,57 - 6,18 T + 3,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{2,46 \times 10^{-5}}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (-6,18 + 7,02 \times 10^{-3} T - 2,46 \times 10^{-5} T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

.../...

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ_{298} - 6,18 \ln \frac{T}{298} + 7,02 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2,46 \times 10^5}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S^\circ_{298} + 6,18 \ln 298 - 7,02 \times 10^{-3} \times 298 - \frac{1,23 \times 10^5}{298^2} - 6,18 \ln T + 7,02 \times 10^{-3} T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 3 S^\circ_{298} (S^\circ_{2'}) + S^\circ_{298} (Sb_2O_3) - S^\circ_{298} (Sb_2S_3) - \frac{9}{2} S^\circ_{298} (O_2)$$

$$= 3 \times 59,25 + 29,46 - 30,3 - 9 (49,02) = -43,74 \text{ cal/mole. deg}$$

$$\Delta S_T = -12 - 6,18 \ln T + 7,02 \times 10^{-3} T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2}$$

$$\Delta C_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T = -338645,57 - 6,18 T + 3,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{2,46 \times 10^5}{T} - T \left(-12 - 6,18 \ln T + 7,02 \times 10^{-3} T + \frac{1,23 \times 10^5}{T^2} \right)$$

$$\Delta G_T = -338645,57 + 5,02 T - 3,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,23 \times 10^5}{T} + 6,18 T \ln T$$

pour L'ANTIMOINE

Citons les différentes enthalpies libres des différentes *Assemblées* d'oxydation des sulfures.

$$\Delta G_{T} = -106304,25 + 13,48 T - 0,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,82 \times 10^5}{T} + 0,81 T \ln T \text{ pour le zinc } (298 - 1200)$$

$$\Delta G_{T} = -100694,4 + 2,8 T - 1,76 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,41 \times 10^5}{T} + 1,97 T \ln T \text{ pour le plomb } (298 + 900 \text{ }^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{T} = -96847,96 - 5,37 T - 1,11 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,41 \times 10^5}{T} + 3,61 T \ln T \text{ pour le cadmium } (298 + 1200 \text{ }^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{T} = -157425,54 - 7,71 T - 1,5 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,92 \times 10^5}{T} + 3,44 T \ln T \text{ pour le Cu S } (273 - 1200 \text{ }^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{T} = -95453,10 - 5,41 T - 3,37 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,41 \times 10^5}{T} + 6,36 T \ln T \text{ pour le Cu}_2\text{S } (298-1173 \text{ }^\circ\text{K})$$

$$\Delta G_{T} = -72511,83 - 222,66 T - 5,4 \times 10^{-3} T^2 + \frac{0,91 \times 10^5}{T} + 7,82 T \ln T \text{ pour l'argent } (293-500)$$

$$\Delta G_{T} = -336605,99 - 93,66 T - 25,86 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,23 \times 10^5}{T} + 18,51 T \ln T \text{ pour l'arsenic } (293-500)$$

$$\Delta G_{T} = -338645,57 + 5,82 T - 3,51 \times 10^{-3} T^2 + \frac{1,23 \times 10^5}{T} + 6,18 T \ln T \text{ pour l'antimoine } (273 + 821 \text{ }^\circ\text{K})$$

Vérifions lequel des 2 sulfures CuS, Cu₂S qui réagit pour donner Cu₂O ceci revient à calculer ΔG_T de chaque réaction et voyons lequel le plus négatif à chaque température.

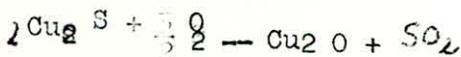
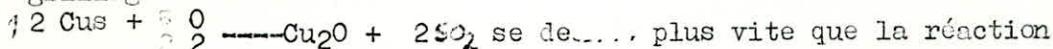
Pour le CuS (273 + 1200 °K)

$$\begin{aligned} \Delta G_{273} &= -152665,32 \text{ Cal/mole} \\ \Delta G_{473} &= -151191,87 \text{ Cal/mole} \\ \Delta G_{573} &= -149656,95 \text{ Cal/mole} \\ \Delta G_{873} &= -139656,04 \text{ Cal/mole} \end{aligned}$$

Cu₂S (298 + 1173 °K)

$$\begin{aligned} \Delta G_{298} &= -83782,33 \text{ Cal/mole} \\ \Delta G_{473} &= -80151,93 \text{ Cal/mole} \\ \Delta G_{573} &= -76443,54 \text{ Cal/mole} \\ \Delta G_{873} &= -52652,27 \text{ Cal/mole} \end{aligned}$$

Pour différentes valeurs de 373 ≤ T ≤ 1200 on remarque que ΔG_T pour CuS est toujours plus négatif que celle qui correspond à Cu₂S on peut déduire que lors du grillage la réaction.



donc on s'intéresse simplement à la réaction 1 .

....//....

T (°K)

pour les réactions (cal/mole)

373

473

573

673

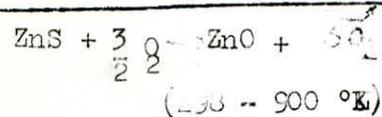
773

873

973

1073

1173



-99338,24

-97509,22

-95656,91

-93791,61

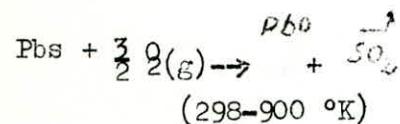
-91918,93

-90042,33

-88164,13

-8625,99

-84409,16



-93195,71

-91099,98

-88989,36

-86935,82

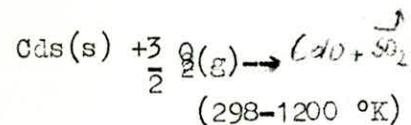
-84763,5

-82659,94

-80567,72

-78411

-76427,45



-90921,9

-89032,79

-87080,

-85083,32

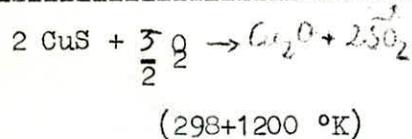
-83051,38

-80993,01

-78914,15

-76817,4

-74712,52



-152665,32

-151191,87

-149656,95

-148081,59

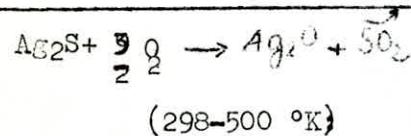
-146478,76

-144857,24

-143223,44

-141582,20

-13997,35



-138798,92

-156064,13

/

/

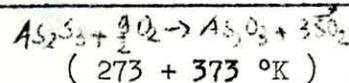
/

/

/

/

/



-333925,35

/

//

/

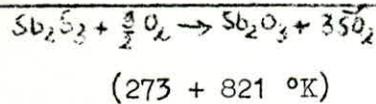
/

/

/

/

/



-322983,23

-318414,06

-313579,11

-309052,47

-304315,60

/

/

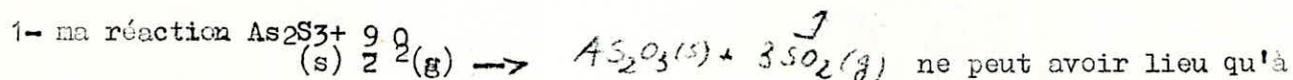
/

/

-56-

La 1ère remarque qu'il faut tirer est que en augmentant la température ΔG_r tend vers une valeur positive c'est à dire en augmentant la température plus que possible la réaction ne se réalise plus puisque $\Delta G_r > 0$ et que seulement la réaction inverse se réalise.

En tenant compte des expressions des chaleurs spécifiques des différents constituants de toutes les réactions et des domaines de leur existences on peut dire que:



une température ≤ 373 °K au delà de cette température cette réaction ne peut pas

avoir lieu car As_2S_3 peut exister sous autres formes telles que As_2S_2 (Realgar),

ou As_4S_3 (Dimorphine) ces 2 formes sont instables à une température < 373 °K

ils peuvent se décomposer en donnant As_2S_3 (l'orpiment) qui est le plus stable.

Notons aussi qu'à une température > 373 °K, l'oxyde peut être soit AsO , As_2O_5 ou As_4O_6

Ces oxydes ne sont pas stables à une température < 373 °K. As_2O_3 qui est soit l'arsénolite ou la claudelite est le plus stable à une température < 373 °K.

000000000000

.../...

La réaction est trop exothermique et dégage une quantité importante de chaleur qui participe au grillage des autres sulfures.

Chaleur de formation de certains oxydes.

As_2O_3 153800 Cal /molecule gramme. Cal/mole

As_2O_5 219400 Cal/mole

As_2O_4 174300 Cal /molecule . gramme

2- La réaction $Ag_2S(s) + \frac{3}{2} O_2 (g) \rightarrow Ag_2O(s) + SO_2(g)$ peut avoir lieu seulement pour une température ≤ 473 °K. On remarque que cette réaction est exothermique et dégage une quantité de chaleur importante participant aux autres réactions qui peuvent avoir lieu au delà de cette température, d'autres oxydes peuvent se former tels que AgO , Ag_2O_2 , ou Ag_2O_3 qui sont instables au dessous de 473 °K et peuvent se décomposer ou se combiner, on remarque ^{que} les deux réactions précédentes se déroulent en même temps pour une température inférieure à 373 °K. Une quantité de chaleur se dégage lors du déroulement de ces deux réactions, puis seulement la 2ème se poursuit jusqu'à la $T \leq 473$ °K.

3 - La réaction $Sb_2S_3(s) + \frac{9}{2} O_2 (g) \rightarrow Sb_2O_3(s) + 3SO_2(g)$ peut avoir lieu dans un intervalle de température allant de 373 °K jusqu'à 773 °K, au dessus de cette température d'autres oxydes se forment donc pour une température ≤ 773 °K le principal minéral Sb_2S_3 (qui est la stibine) réagit avec de l'oxygène pour donner l'important oxyde Sb_2O_3 (qui est la valentinite) la chaleur de fusion de Sb_2O_3 est égale à 26250 Cal/mole pour la forme cubique et 29490 Cal/mole pour la forme rhomboédrique sachant que le Sb_2O_3 existe sous 2 formes citées avant, les oxydes qui se forment pour une température > 773 °K sont la cerrantite Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

.../...

Dans tout l'intervalle de température cité avant, on remarque que la réaction est exothermique et ΔG_T augmente avec la croissance de la température, donc pour une haute température cette réaction n'aura pas lieu, on peut conclure que pour une basse température voisine de 373 °K, les 3 réactions citées avant peuvent se dérouler en même temps mais avec des vitesses différentes.

4 - La réaction $ZnS(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow ZnO(s) + \overset{\uparrow}{SO_2}(g)$ peut avoir lieu le long de l'intervalle de température considéré en fonction des chaleurs spécifiques, cet intervalle s'étend de 373 °K à 1173 °K. Cette réaction est exothermique et une quantité de chaleur importante se dégage, un seul oxyde se forme lors de l'oxydation du ZnS et qui est le ZnO(s) qui peut avoir 2 couleurs différentes rouge ou jaune. L'enthalpie libre de la réaction croît quand la température de la réaction augmente.

Pour une température élevée, cette réaction n'aura pas lieu mais il se peut que l'inverse de cette réaction se produira, la 1ère réaction citée $ZnS(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow ZnO(s) + SO_2(g)$ se déroule en même temps que les autres réactions dans les basses températures.

5 - la réaction $PbS(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow PbO(s) + SO_2(g)$ peut avoir lieu aussi dans l'intervalle de température allant de 373 °K jusqu'à 1173 °K, durant son déroulement dans cet intervalle, la réaction est exothermique, la quantité de chaleur dégagée lors de l'oxydation du Pbs (s) est utilisée par d'autres réactions comme exemple; à basse température, la formation des sulfates est aisée, Donc pour la décomposition des sulfates, il faut une énergie pour rompre les liaisons dans les sulfates et libérer les oxydes et les sulfures.

D'autres oxydes peuvent se former lors du grillage du Pbs(s) tels que le PbO₂ et le Pb₃O₄, ces oxydes sont obtenus par une réduction; On remarque que l'enthalpie libre de la réaction ΔG_T augmente quand la température croît, c'est à dire que la réaction tend vers un équilibre puis la réaction se destabilise et devient impossible pour une haute température.

..../...

6 - La réaction $\text{Cd s(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cdo (s)} + \text{So}_2 (\text{g})$ peut avoir lieu dans l'intervalle de température allant de 373 °K à 1173 °K, un seul oxyde (Cdo (s)) se forme lors du grillage Cds (s) . La réaction est exothermique et dégage de la chaleur comme pour les autres réactions, l'enthalpie libre de cette réaction croît avec l'augmentation de la température, toutes les réactions citées du début jusque là se déroulent en même temps mais avec des vitesses de réactions différentes.

7 - La réaction $2 \text{CuS(s)} + \frac{5}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O (s)} + 2 \text{So}_2 (\text{g})$ se déroule dans tout l'intervalle de température s'étendant de 373 °K jusqu'à 1173 °K, cette réaction prédomine la réaction $\text{Cu}_2\text{S (s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Cu}_2 \text{O (s)} + \text{So}_2 (\text{g})$, puisque ΔG_r des 2 réactions, calculé à différentes températures l'a prouvé quoique la seconde réaction qui en réalité devait se réaliser la première réaction est exothermique et laisse échapper à l'extérieur une quantité importante de chaleur qui participe à la réalisation d'autres réactions comme la dissolution et la fusion des sulfates. L'enthalpie libre de cette réaction croît avec l'augmentation de la température jusqu'à une température où il s'annule puis devient positif, dans ces conditions, la réaction n'aura pas lieu mais il se peut que l'inverse de cette réaction l'aura. on peut conclure pour toutes les réactions qui se produisent lors du grillage des sulfures de Zn, Pb, Cd, Cus Ag, As et Sb que :

.../...

Toutes les réactions se déroulent dans un intervalle de température variant de 373 °K jusqu'à 1173 °K ., toutes les réactions sont exothermiques et dégagent une quantité importante de chaleur qui participe à la réalisation d'autres réactions endothermiques, toutes les réactions ont un enthalpie libre qui croît avec la croissance de la r^0 pour des valeurs trop élevées de la température, ces réactions n'auront pas lieu et l'inverse de ces réactions qui se produit.

Ces réactions se produisent avec des cinétiques de réactions très différentes.

C O N C L U S I O N

Les résultats obtenus pour les tranches granulométriques citées sont encourageantes dans le cas où le grillage s'est déroulé avec une thermobalance on arrive à obtenir un degré de transformation constant au début et à la fin de l'opération.

En première conclusion, nous remarquons que plus nous réduisons la taille des grains, plus la courbe présente des changements dans l'allure ceci s'explique par le fait que le contact, entre les molécules d'oxygène et des sulfures considérés, n'est pas bien assuré.

Dans les basses températures; plusieurs réactions peuvent se dérouler.

Remarquons aussi que la température d'oxydation à mort du minerai est presque identique à celle utilisée dans l'industrie environ (950 - 1100 °C).

En réalité, l'étude devait être faite avec une thermobalance où on aura une bonne précision et des résultats meilleurs., malgré ceci, les résultats obtenus sont satisfaisantes la température qui correspond au grillage à mort est:

granulométrie fine (- 0,400 + 0,315) = (1000 + 1100 °C)

granulométrie moyenne (- 0,800 + 0,400) = (1050 + 1100 °C)

granulométrie grosse (- 1 + 0,800) = (1050 - 1100 °C)

Donc, pour préparer le minerai à l'hydrométallurgie, il faut le griller à une température variant de 1000 - 1100 °C pour que le S₂ soit totalement dégagé pour conclure cette étude, on peut dire qu'avec une thermobalance les résultats seront meilleurs et ceci est l'objet d'une autre étude qui sera réservée à un autre étudiant.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Techniques de l'ingénieur (mesures et analyses)
Analyse et caractérisation P 1
- (2) Collection des publications grillage des sulfures de Cu, Zn, Pb et Fe
- (3) polycopie F E N 159
- (4) Techniques de l'ingénieur (Genie chimique)
- (5) Handhook of chemistry and physics 48 th edition 1967 - 1968
- (6) Métallurgie (Zn, Cd, Hg, Bi, etc.....) par SCHNABEL
- (7) Monographie sur les métaux de haute pureté publiées sous la direction de
G. CHAUDRON Maçon et Cie
- (8) Techniques de l'ingénieur métallurgie (MÉTALUX, ALLIAGES)
- (9) Que sais-je : Le zinc par Jaques DUCHAUSSOY Presses Universitaires de
FRANCE
- (10) Thèse de fin d'études réalisée par HADJ Said.B. Année 1968/69 " possibilité
de détection des gisements filoniens de plomb,
zinc par l'action combinée de la géologie, de la
géochimie et de la géophysique "
- (11) Les types morphologiques et la répartition des gisements de zinc et de plomb
en ALGERIE par A. FOFOV Service géologique d'Algerie.
- (12) Métallurgie générale par J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT
- (13) Polycopie Fen 157
- (14) Métallurgie tome 2 (élaboration des métaux) par C. Chaussin et G. Hilly
- (15) Le zinc: sa métallurgie, des applications (Centre Technique de zinc)
- (16) Cours de métallurgie Fen 138 (les métaux non ferreux) par BERNARD SCHMITT
- (17) Dictionnaire français de métallurgie.

-ANNEXES-

SUBSTANCES		Etat	ACP OU MCP			DT (°K)	ε (%)
N O M	FORMULE						
<u>ANTIMOINE</u>	Sb	C	5,51 + 1,78		273 - 903	2	
		L	7,15		903 - 1273	5	
OXYDE	Sb_2O_3	C	19,1 + 1,71 x 10 ²	T	273 - 929		
	Sb_2O_4	C	22,6 + 1,62 x 10	T	273 + 1198		
SULFURE	Sb_2S_3	C	24,2 + 1,32 x 10 ²	T	273 - 821		
<u>ARGENT</u>	Ag	C	5,60 + 1,5 x 10	T	273, + 1234		
		L	8,2		1234 + 1573		
SULFURE	Ag 2 s	C, m	18,8		273 - 448		
		ch	21,8		448 - 597		
<u>ARSENIC</u>	As	C	5,17 + 2,34 x 10	T	273 + 1168		
OXYDE	As_2O_3	C	8,37 + 4,86 x 10	T	273 - 548		
SULFURE	As_2S_3	C	25,3		293 + 373		
<u>CADMIUM</u>	Cd	C	5,46 + 2,47 x 10	T	273 - 594		
		L	7,13		594 - 973		
OXYDE	CdO	C	9,65 + 2,08 x 10 ²	T	273 - 2086		
SULFURE	CdS	C	12,9 + 9 x 10 ²	t	273 - 1273		
<u>CUIVRE</u>	Cu	C	5,44 + 1,46 x 10	T	273 - 1357		
		L	7,5		1357 - 1573		
SULFURE	CuS	C	10,6 + 2,64 x 10	t	273 1273		
	Cu 2 s	C, m	9,38 + 3,12 T x 10 ²		273 - 376		
		C, m	20,9		376, - 1173		
<u>PLOMB</u>	Pb	c	5,77 + 2,02 x 10	T	273 + 600		
		L	6,8		600 + 1273		
OXYDE	PbO	c	0,33 + 3,18 x 10	T	273 + 544		
	PbO2	C	12,7 + 7,8.10	T	273		
SULFURE	PbS	C	10,63 + 4,01.10 ²	T	273 + 873		
<u>SOUFRE</u>	S	c (ortho)	3,65 + 6,4 x 10	T	273 + 368		
		c (monoc)	4,38 + 4,4 x 10	T	368 + 392		
<u>ANHYDRATE</u>	So2	g	7,7 + 5,3 x 10 ²	T	300 + 2500		
	S2	g	3,58 + 3 x 10 ⁴	T	300 + 2500		
<u>ZINC</u>	Zn	c	5,25 + 2,7 x 10 ⁻³	T	273 + 692		
		L	7,59 + 5,5 x 10 ⁴	T	692 + 1122		
OXYDE	ZnO	c	11,4 + 1,45 x 10 ³	T	273 + 1573		
					.../...		

S U B S T A N C E S		Etat	A C P ou M C P	DT (°K)	(%)
N O M	F O R M U L E				
SULFURE	Zns	c	$12,81 + 9,5 \times 10^{-4} T - \frac{194600}{T^2}$	273 + 1173	5
OXYGENE	O ₂	g	$8,27 + 2,58 \times 10^{-4} T - \frac{187700}{T^2}$	300 + 5000	
Acp: chaleur atomique à pression constante (Az masse atomique)					
Mcp: " " " " " (Mz " moléculaire)					
technique de l'ingénieur (Genie chimique)					

SUBSTANCE	C _p en (cal; mole-1deg)			REMARQUES	Précision % +H	DOMAINE DE TEMPERATURE (°K)	REFERENCE
	a	b.10 ³	c.10 ⁵				
Ag	5,09	2,04	0,36		1	298 - p.f	124
Ag	7,30	-	-		1,5	p.f - 1600	124
Ag ₂ O	14,13	9,75	-1,0		2	298 - 500	138
Ag ₂ S α	10,13	26,40	-			298 - 452	124
Ag ₂ S β	21,64	-	-			452 - 850	124
As	5,23	2,22	-		4	298 - 1100	124
As ₂ O ₃	8,57	48,6	-		-	273 - 548	124
As ₂ O ₅	27,85	-	-		-	298	124
Cd	5,31	2,94	-		1,5	298 - p.f	124
cd	7,10	-	-		4	p.f - 1100	124
cdo	9,65	2,08	-		5	298 - 1200	124
Cds	12,9	0,9	-		5	298 - 1273	124
(Cu)	5,41	1,50	-		1,5	298 - p.f	124
(Cu)	7,50	-	-		3	p.f - 1600	124
Cu ₂ O	14,90	5,70	-		1,5	298 - 1200	124
CuO	9,27	4,80	-		1,5	298 - 1250	124
(Cu ₂ S) α	19,50	-	-		3	298 - 376	124
Cu ₂ S β	23,25	-	-		3	376 - 623	124
Cu ₂ S	20,32	-	-			623 - 1400	124
CuS	10,6	2,64	-		5	273 - 1273	124
(O ₂)	7,16	1,00	-0,40		1	298 - 3000	124
Pb	5,63	2,33	-		1	298 - p.f	288
(Pb)	7,75	-0,74	-		3	p.f - 1200	288
Pbo rouge	10,50	4,00	-		1,5	298 - 900	124

.../...

Chaleurs spécifiques $C_p = a + bt + ct - 2$ (cal.mole -1 deg -1)

SUBSTANCES	Cp en (cal,mole -1 deg -1)			Remarques	Précision %	Domaine de Température (°k)	Reference
	a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵				
Pbo jaune	9,05	6,40	-		1,5	298-1000	124
Pbo ₂	12,7	7,80	-		4	298-1000	124
Pbs	10,66	3,92	-		4	298- 900	124
(S ₂)	8,54	0,28	-0,79		1	298-2000	124
(S ₂)	10,38	2,54	- 1,42		1,5	298-2800	124
(So ₂)	13,70	6,42	-3,12		1,5	298-1200	124
(Sb)	5,51	1,74	-		1,5	298 - p.f	124
(Sb)	7,50	-	-		3	p.f - 1300	124
Sb ₂ O ₃	19,10	17,1	-		6	273-930	124
Sbo ₂	11,3	16,2	-		5	298-1198	124
Sb ₂ O ₅	28,11	-	-		1	300	124
Sb ₂ S ₃	24,2	13,2	-			298-821	124
Zn	5,35	2,4	-		1	298-p.f	124
(Zn)	7,50	-	-		1	p.f -1200	124
Zn°	11,71	1,22	-2,18		1	298-1600	124
Zns	12,16	1,24	-1,36		3	298-1200	124

SUBSTANCE	ΔH_{fus} Kcal/mole	REFERENC	Cal. deg $^{-1}$ mole $^{-1}$	REFERENC	Point de transition (°C)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Structure	Voir aussi tables	Remarques
Ag	0		10,20 \pm 0,05	125	-	960,8	2200	Voir table Ag	B.C.D	
Ag ₂ O	7,3 \pm 0,1	22	29,1 \pm 0,3	125	-	dec	-	Cu ₂ O	C.G.	
Ag ₂ S *	7,6 \pm 0,2	307	34,5 \pm 0,4	307	176,586	842	dec	ZnS	B.C.E	AgS
As	0		8,4 \pm 0,2	125	-	Sb	622	Table Ag	B.C.E	
As ₂ O ₃ *	156,15 \pm 0,8	380	29,35 \pm 0,1	380	-33,23	309	459	Table As	B.C.D	* Claudelite
As ₂ O ₃ ⁺	157,0 \pm 0,8	380, (98)	25,89 \pm 0,1	380	-33				B.C.D	⁺ Arsenolite
As ₂ O ₅	218,5 \pm 1,5	198	25,2 \pm 0,4	125		dec			C	
As ₂ S ₃	35,0 \pm 3,0	264			267	307	565		D	
As ₂ S ₅	35,0 \pm 3,0	264			170	300				
Cd	c		12,3 \pm 0,1	125	-	321	765	- Mg	B.C.D	
CdO	61,1 \pm 0,7	311,22	13,1 \pm 0,2	125, 165	-	Sb	1497	NaL	C	0,999-1,00
CdS	34,5 \pm 0,5	198, 165	16,5 \pm 0,5	165, 125	-	dec		wartzite *	B.C.D	Zns également
Cu	c		7,97 \pm 0,05	125	-	1083	2570	Ag	B.C.D	
Cu ₂ O	40,0 \pm 0,7	(22198, 165)	22,45 \pm 0,1	93, 165	-	1230		Table Aa	B.C.E.G	
CuO	37,1 \pm 0,8	22198	10,2 \pm 0,05	93, 125		dec		monoxlin	C.E	
Cu ₂ S *	2,5 \pm 0,4	(122264, 92)	28,5 \pm 0,5	125, 190	107, 750	1120	660	ZnS	B.C.E	CuS
CuS	2,1 \pm 0,5	(122264, 92)	15,9 \pm 0,5	125		dec		hexagonale	C.E	

Substance		référence		référence	Point de Transition (°C)	Point de Fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	STRUCTURE	Voir aussi tables	REMARQUES
(O ₂)	0		49,02 ± 0,01	125	- 250	-219	- 183	-	B.C	
Pb	0		15,5 ± 0,05	125		327	1740	Ag	B.C.E	
PbO rouge	52,4 ± 0,3	198	15,6 ± 0,3	487	488	885		tetragonale	B.C.E.D	
	175,6 ± 4,0	198	50,6 ± 1,5	125		dec	-	tetragonale	C	
Pb ₂ O ₃			36,3 ± 0,8	487		dec	-	monoclini		
PbO ₂	66,1 ± 1,0	198	18,3 ± 0,5	125		dec	-	rutile	C	
PbS	22,5 ± 0,R	198	21,8 ± 0,6	125		1112	(1280)	Nacl	B.C.D.E	
(S ₂)	- 31,0 ± 1,0	192,24	54,4 ± 0,1	125	-	-	625	-	B.C.D	
(SO ₂)	70,95 ± 0,1	198	59,25 ± 0,1	125		- 76	-10	-	B.C.D.E	
(SO ₃) *	104,6 ± 0,2	198	3,1 ± 2,0	125		-	43		B.D	*
SO ₃	54,4 ± 0,3	198	61,2 ± 0,2	125		6	6		C.E	
Sb	0		10,92 ± 0,1	287		630	1635	As	B.C.D	
Sb ₂ O ₃	167,0 ± 3,0	22	29,4 ± 0,6	125	573	656	1425	cubique	B.C.D	
Sb ₂ O ₂	96,0 ± 6,0	22	15,2 ± 0,4	125	-	dec	-	cubique	C	
Sb ₂ O ₅	215,0 ± 15,0	22	29,9 ± 1,2	125		dec	-	cubique	C	
Sb ₂ S ₃	40,5 ± 5,0	264	30,3 ± 4,0			546		Bl ₂ S ₃	B.C.D.	* noir
(Zn)	0		9,95 ± 0,05	125	-	420	907	ng	B.C.D	

SUBSTANCE	<i>ΔH_{fus}</i> kcal/mole	REFERENCE	<i>ΔS_{fus}</i> cal. deg ⁻¹ mole ⁻¹	REF	Point de transition (°C)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	STRUCTURE	Tables	REMARQUES
ZnO	83,2 ± 0,3	22	10,4 ± 0,1	125		1975	dec	wurtrile	C.E	
Zns	48,2 ± 2,0	264	13,8 ± 0,4	125	1020	dec	-	table Aa	B.C.D.E	

