

# Cours III :

## Diagrammes potentiel-pH

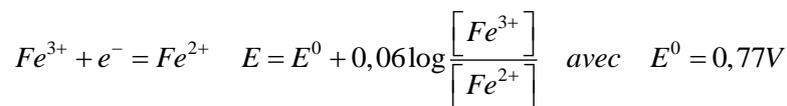
### 3 Diagrammes potentiel-pH

#### 3.1 Domaines de prédominance

##### 3.1.1 Ox et Red sont en solutions

###### 3.1.1.1 Ox et Red sont de même stœchiométrie

Exemple :



On suppose que la concentration totale en élément fer introduite soit  $c_0$  :  $[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = c_0$

A la frontière, on aura :  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = \frac{c_0}{2} \Rightarrow E = E^0 = 0,77V$

On aura prédominance des ions  $Fe^{3+}$  si :  $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}] \Rightarrow E > E^0$

D'où le diagramme de prédominance : 

###### 3.1.1.2 Ox et Red sont de stœchiométries différentes

Conventions :

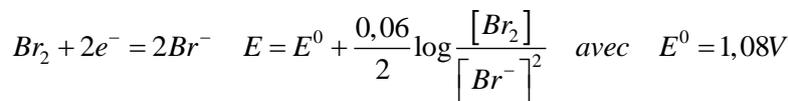
###### 1) Choix d'une concentration arbitraire de tracé $c_0$

La frontière s'obtient en égalant chaque terme Ox et Red à une concentration arbitrairement fixée (elle est précisée dans l'énoncé). Elle dépend donc du choix de  $c_0$ .

###### 2) Choix d'une concentration totale atomique et équirépartition de l'élément entre deux no

Elle dépend aussi du choix de  $c_0$ .

Exemple :



On se place dans la convention 1 :  $[Br_2] = [Br^-] = c_0 \Rightarrow E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{c_0}$

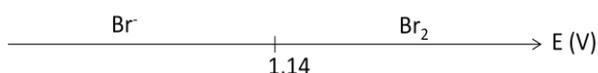
Avec  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on obtient  $E = 1,14 \text{ V}$ .

On aura prédominance de  $Br_2$  si :  $[Br_2] > [Br^-] \Rightarrow E > 1,14V$

On se place dans la convention 2 :  $[Br^0] + [Br^{-I}] = 2[Br_2] + [Br^-] = c_0$

A la frontière, on aura :  $2[Br_2] = [Br^-] = \frac{c_0}{2} \Rightarrow E = E^0 + 0,03 \log \frac{1}{c_0}$

On retrouve bien la même expression quelque soit la convention utilisée.

D'où le diagramme de prédominance : 

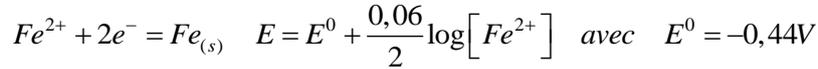
### 3.1.2 Existence d'une forme solide ou gazeuse

#### 3.1.2.1 Cas d'une forme solide

##### Convention :

On égale l'espèce soluble à la concentration arbitraire de tracé  $c_0$ . Elle dépend du choix de  $c_0$ . Au niveau du solide, il s'agit désormais d'un domaine d'existence et non de prédominance.

##### Exemple :



D'après la convention pour  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :  $[Fe^{2+}] = c_0 \Rightarrow E = -0,50V$

On aura prédominance des ions  $Fe^{2+}$  si :  $[Fe^{2+}] > c_0 \Rightarrow E > -0,50V$

D'où le diagramme de prédominance :

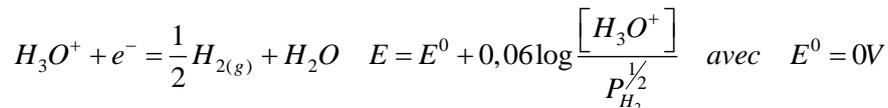
#### 3.1.2.2 Cas d'une forme gazeuse

##### Convention :

La pression de l'espèce gazeuse est fixée à une pression arbitraire de tracé  $P_0$ .

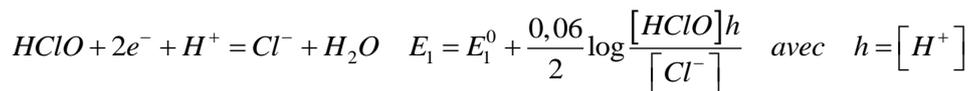
On se donne en général  $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$ . On est alors ramené au cas précédent, la frontière de séparation dépendant de la concentration.

##### Exemple :



### 3.1.3 Influence du pH

##### Exemple :



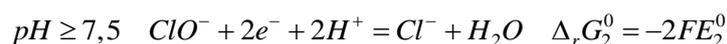
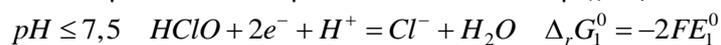
On peut regrouper les termes de la manière suivante :

$$E_1 = E_1^0 + 0,03 \log h + 0,03 \log \frac{[HClO]}{[Cl^-]} = E_1^0 - 0,03 pH + 0,03 \log \frac{[HClO]}{[Cl^-]}$$

La frontière de séparation entre HClO et  $Cl^-$  dépend désormais du pH.

On appelle **potentiel standard apparent** le terme :  $E_1^0 = E_1^0 - 0,03 pH$

Or, l'acide hypochloreux fait partie d'un couple acide-base dont le  $pK_A = 7,5$  :



On a donc la relation acide-base suivante :



L'équation 1 étant la somme des équations 2 et 3, on a la relation suivante :

$$-2FE_1^0 = -2FE_2^0 - RT \ln K_A$$

On peut en déduire le potentiel standard de l'équation 2, ainsi que son potentiel standard apparent :

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,03pK_A$$

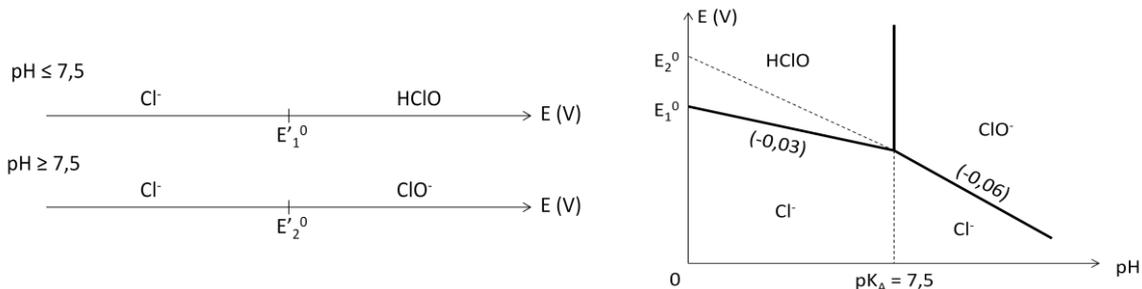
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[ClO^-] h^2}{[Cl^-]} = E_2^0 + 0,03 \log h^2 + 0,03 \log \frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

$$E_2^0 = E_2^0 + 0,03 \log h^2 = E_1^0 + 0,03pK_A + 0,03 \log h^2$$

On peut vérifier que pour  $pH = pK_A$ , on a bien la continuité des potentiels :

$$pH = pK_A \Leftrightarrow [HClO] = [ClO^-] \Leftrightarrow E_1^0 = E_2^0 = E_1^0 - 0,03pH$$

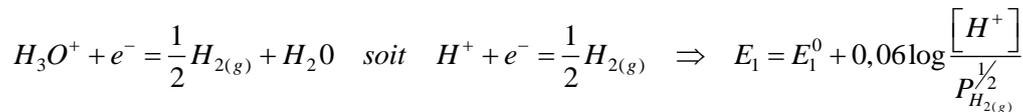
On peut résumer cette étude suivant deux diagrammes :



## 3.2 Construction du diagramme potentiel-pH de l'eau

### 3.2.1 Eau oxydante

L'eau est un oxydant dans le couple  $H_2O/H_2$ , soit  $H^+/H^0$  avec  $E_1^0 = 0,00V$ . En milieu acide, on retrouve les couples  $H_3O^+/H_2$  ou  $H^+/H_2$ .

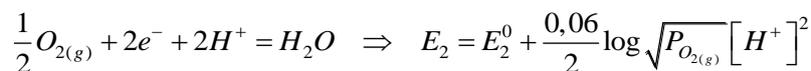


Si  $P(H_2) = P^0 = 1$  bar, on a alors :

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log [H^+] = E_1^0 - 0,06pH = 0 - 0,06pH$$

### 3.2.2 Eau réductrice

L'eau est un réducteur dans le couple  $O_2/H_2O$ , soit  $O^0/O^{-II}$  avec  $E_2^0 = 1,23V$ . En milieu acide, on écrit :

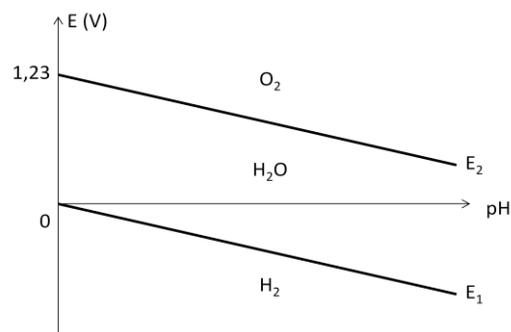


Si  $P(O_2) = P^0 = 1$  bar, on a alors :

$$E_2 = E_2^0 + 0,06 \log [H^+] = E_2^0 - 0,06pH = 1,23 - 0,06pH$$

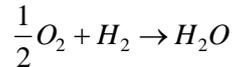
### 3.2.3 Tracé du diagramme

On obtient le diagramme suivant :



Remarque :

L'eau a une grande zone de stabilité thermodynamique. La réaction est totale dans le sens :

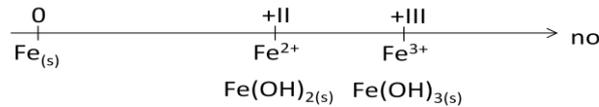


Tout couple redox dont le potentiel appartient au domaine de stabilité de l'eau est stable dans l'eau. Par contre, tout couple redox dont le point figuratif est à l'extérieur du domaine de stabilité doit soit oxyder l'eau en  $O_2$ , soit la réduire en  $H_2$ .

### 3.3 Construction du diagramme potentiel-pH du fer

#### 3.3.1 Données

On prend en compte les no 0, +II et +III. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$Fe^{3+} / Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77V \quad \text{et} \quad Fe^{2+} / Fe_{(s)} : E_2^0 = -0,44V$$

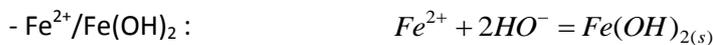
$$Fe(OH)_{2(s)} : pK_s = 15 \quad \text{et} \quad Fe(OH)_{3(s)} : pK'_s = 38$$

On suppose que la concentration de chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé  $c_0$  (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

#### 3.3.2 Domaines de prédominance

On recherche le pH de précipitation de chaque hydroxyde.



$$\text{Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :} \quad [Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Le précipité apparaît pour :} \quad K_s = [Fe^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_s} = 10^{-14} \Rightarrow pH = 7$$

$$\text{Alors la concentration en } Fe^{2+} \text{ devient :} \quad [Fe^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 = 10^{13} h^2$$

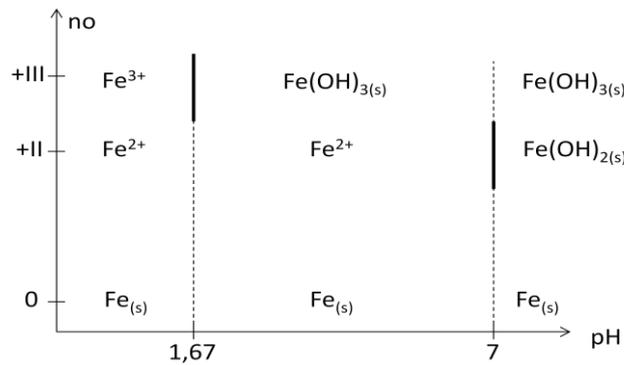


$$\text{Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :} \quad [Fe^{3+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Le précipité apparaît pour :} \quad K'_s = [Fe^{3+}][HO^-]^3 = c_0 \frac{K_e^3}{h^3} \Rightarrow h^3 = c_0 \frac{K_e^3}{K'_s} = 10^{-5} \Rightarrow pH = 1,67$$

$$\text{Alors la concentration en } Fe^{3+} \text{ devient :} \quad [Fe^{3+}] = \frac{K'_s}{K_e^3} h^3 = 10^4 h^3$$

On peut donc en déduire le diagramme primitif : no = f(pH)



### 3.3.3 Mise en équation

#### 3.3.3.1 Etude du couple II/0

On a l'équation suivante :  $Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)}$   $E = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]$  avec  $E_2^0 = -0,44V$

Si  $pH \leq 7$  :  $[Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = -0,47V$

Si  $pH \geq 7$  :  $[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2 \Rightarrow E = -0,05 - 0,06pH$

On vérifie la continuité du potentiel en  $pH = 7$  pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

#### 3.3.3.2 Etude du couple III/II

On a l'équation suivante :  $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$   $E = E^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$  avec  $E^0 = 0,77V$

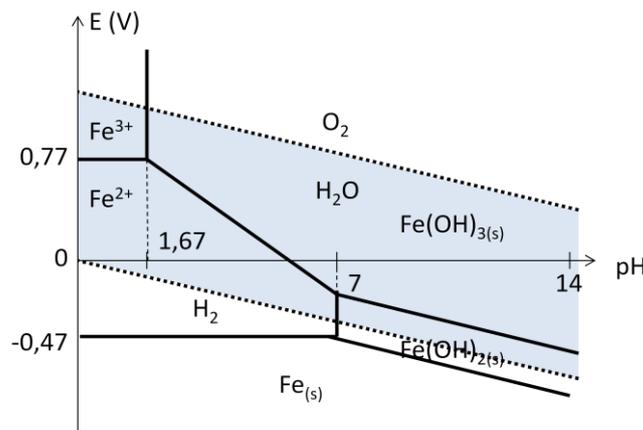
Si  $pH \leq 1,67$  :  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,77V$

Si  $1,67 \leq pH \leq 7$  :  $[Fe^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Fe^{3+}] = 10^4 h^3 \Rightarrow E = 1,07 - 0,18pH$

Si  $pH \geq 7$  :  $[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2$  et  $[Fe^{3+}] = 10^4 h^3 \Rightarrow E = 0,23 - 0,06pH$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en  $pH = 1,67$  et  $7$  pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

### 3.3.4 Tracé et lecture du diagramme



### 3.3.4.1 Stabilité des no

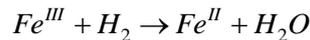
Pour tout pH, la frontière  $Fe^{III}/Fe^{II}$  est au-dessus de la frontière  $Fe^{II}/Fe^0$ . Il ne se produit jamais de dismutation. On a la réaction totale :  $2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$

### 3.3.4.2 Stabilité dans l'eau désaérée

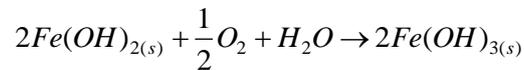
$Fe^{II}$  et  $Fe^{III}$  ont des domaines de prédominance recouvrant partiellement la domaine de stabilité de l'eau : ils sont donc stables dans l'eau.

### 3.3.4.3 Stabilité dans l'eau aérée

Pour tout pH, l'eau est un oxydant plus faible que  $Fe^{III}$ , les frontières  $Fe^{III}/Fe^{II}$  sont au-dessus de la frontière  $H_2O/H_2$ . Le sens thermodynamiquement favorisé est alors :



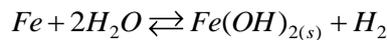
Par contre, le dioxygène (eau dite aérée) du couple  $O_2/H_2O$  à une frontière située au-dessus de la frontière  $Fe^{III}/Fe^{II}$ , il oxyde donc  $Fe^{II}$  en  $Fe^{III}$ . En milieu neutre :



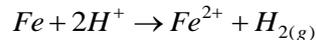
### 3.3.4.4 Attaque du fer

Le domaine du fer se trouve à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau : le fer est donc attaqué (corrosion).

En milieu neutre, l'eau (supposée non aérée) oxyde le métal faiblement :



En milieu acide, les ions  $H_3O^+$  (à partir de HCl par exemple) oxydent le fer selon :



Le couple  $NO_3^-/NO$  ayant un oxydant plus puissant que le couple  $H^+/H_2$  oxyde le fer en  $Fe^{3+}$ .

## 3.4 Utilisation des diagrammes E-pH

### 3.4.1 Méthode de lecture

En premier lieu, il faut identifier les divers domaines en passant par un diagramme primitif  $no=f(pH)$ .

La lecture des potentiels standards se fait pour  $pH = 0$ .

La lecture des  $pK_A$  ou  $pK_s$  se déduit des ruptures de pentes.

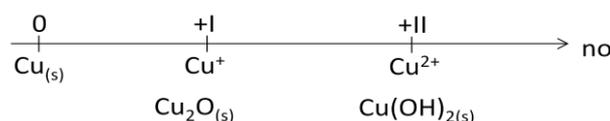
Le diagramme permet aussi de prévoir les propriétés chimique des divers no : stabilité, propriétés oxydantes ( $E > 0,5 V$ ) ou réductrices ( $E < 0 V$ ).

La superposition de diagrammes permet de prévoir les réactions spontanées du point de vue thermodynamique. Deux espèces n'ayant pas de domaines de prédominance communs réagissent l'une sur l'autre. Avec l'eau, on peut prévoir la corrosion des métaux (hydrométallurgie).

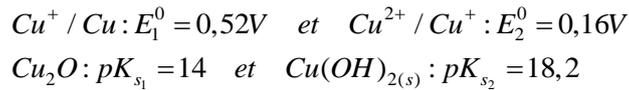
### 3.4.2 Diagramme potentiel-pH du cuivre

#### 3.4.2.1 Données

On prend en compte les no 0, +I et +II. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :



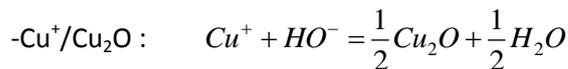
On suppose que chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé  $c_0$  (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On se propose de retrouver tout ou partie de ces données sur le diagramme.

### 3.4.2.2 Domaines de prédominance

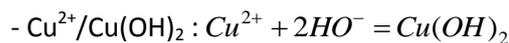
On recherche les pH de précipitation.



Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :  $[\text{Cu}^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Le précipité apparaît pour :  $K_{s_1} = [\text{Cu}^+][\text{HO}^-] = c_0 \frac{K_e}{h} \Rightarrow h = c_0 \frac{K_e}{K_{s_1}} \Rightarrow \text{pH} = 2,0$

Alors la concentration en  $\text{Cu}^+$  devient :  $[\text{Cu}^+] = \frac{K_{s_1}}{K_e} h = h$

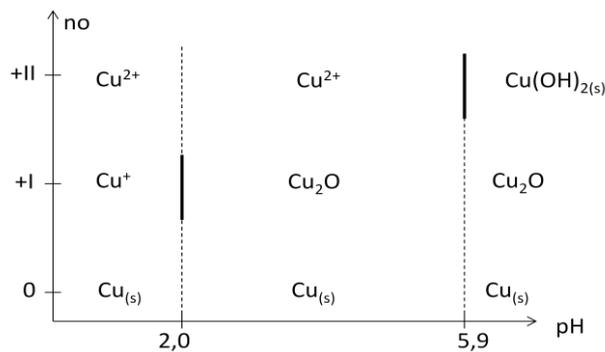


Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :  $[\text{Cu}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Le précipité apparaît pour :  $K_{s_2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_{s_2}} \Rightarrow \text{pH} = 5,9$

Alors la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  devient :  $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{s_2}}{K_e^2} h^2 = 10^{9,8} h^2$

On peut donc en déduire le diagramme primitif :  $\text{no} = f(\text{pH})$



### 3.4.2.3 Mise en équation

- Etude du couple I/O

On a l'équation suivante :  $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}_{(s)} \quad E = E_1^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$

Si  $\text{pH} \leq 2$  :  $[\text{Cu}^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,40V$

Si  $\text{pH} \geq 2$  :  $[\text{Cu}^+] = h \Rightarrow E = 0,52 - 0,06 \text{pH}$

On vérifie la continuité du potentiel en  $\text{pH} = 2$  pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

- Etude du couple II/I

On a l'équation suivante :  $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$   $E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$

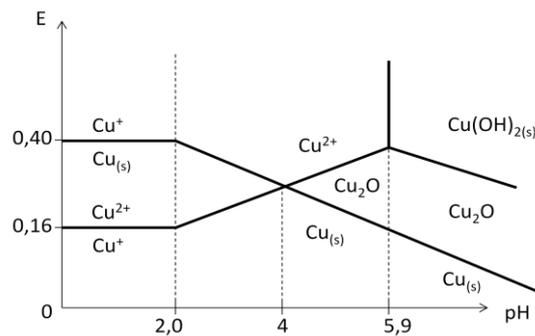
Si  $pH \leq 2$  :  $[Cu^{2+}] = [Cu^+] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,16V$

Si  $2 \leq pH \leq 5,9$  :  $[Cu^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Cu^+] = h \Rightarrow E = 0,04 + 0,06pH$

Si  $pH \geq 5,9$  :  $[Cu^{2+}] = 10^{9,8} h^2$  et  $[Cu^+] = h \Rightarrow E = 0,75 - 0,06pH$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en  $pH = 2$  et  $5,9$  pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

On peut tracer une première ébauche de diagramme :



On constate que les droites représentant les couples  $Cu^I/Cu^0$  et  $Cu^{II}/Cu^I$  se coupent en  $pH = 4$ . Soit par le calcul :  $0,52 - 0,06pH = 0,04 + 0,06pH \Rightarrow pH = 4$  et  $E = 0,28V$

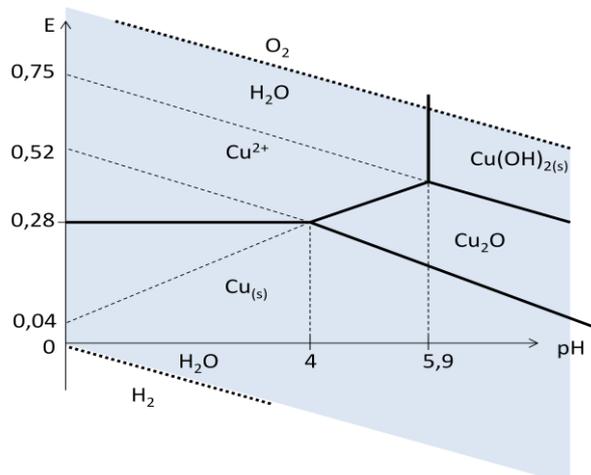
Pour  $pH < 4$ , les domaines de prédominance du  $Cu^I$  sont disjoints, il y a dismutation. Seules les espèces  $Cu^{II}$  et  $Cu^0$  sont à envisager.

- Etude du couple II/0

On a l'équation suivante :  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$   $E = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}]$

Si  $pH \leq 2$  :  $[Cu^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = 0,28V \Rightarrow E_3^0 = 0,34V$

#### 3.4.2.4 Tracé du diagramme



### 3.4.2.5 Lecture du diagramme

Lecture des données thermodynamiques :

- on trouve  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  par sa valeur à  $\text{pH} = 0$  et la valeur de la concentration de tracé, soit :

$$0,28 = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 + 0,03 \log c_0 \Rightarrow E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0 = 0,34V$$

- on trouve  $\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$  par la frontière de précipitation à  $\text{pH} = 5,9$ , soit :

$$K_{s_2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow \text{p}K_{s_2} = 18,2$$

- on trouve  $E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O})$ ,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})$  et  $E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})$  du prolongement des segments de droite jusqu'à  $\text{pH} = 0$ , soit :

à  $\text{pH} \geq 5,9$  :

$$2\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \quad E = E_{(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O})}^0 - 0,06\text{pH}$$

$$E_{(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O})}^0 = 0,75V$$

à  $4 \leq \text{pH} \leq 5,9$  :

$$2\text{Cu}^{2+} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{H}^+ \quad E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})}^0 + 0,06 \log c_0 + 0,06\text{pH}$$

$$E(\text{pH} = 0) = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})}^0 - 0,12 = 0,04V \Rightarrow E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O})}^0 = 0,16V$$

$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \quad E = E_{(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})}^0 - 0,06\text{pH}$

$$E_{(\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu})}^0 = 0,52V$$

Propriétés chimiques :

- Stabilité des no

Le cuivre II et cuivre 0 peuvent exister pour tout pH.

Le cuivre I se dismute en milieu acide.

Le cuivre est un métal peu réducteur (position élevée de sa frontière).

- Stabilité dans l'eau

Le cuivre métal a un domaine commun avec le domaine de stabilité de l'eau pour tout pH. Le cuivre n'est pas attaqué par l'eau non aérée, c'est un métal noble.

Par contre, il est attaqué lentement par l'eau aérée :  $2\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$

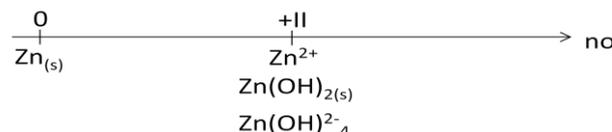
Le cuivre sera aussi attaqué l'oxydant du couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  (acides à anion oxydant)

## 3.5 Application à l'hydrométallurgie du zinc

### 3.5.1 Diagramme potentiel-pH du zinc

#### 3.5.1.1 Données

On prend en compte les no 0 et +II. Les différentes espèces sont résumées sur le diagramme :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn} : E^0 = -0,76V \quad \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} : \text{p}K_s = 16 \quad \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} : \log \beta_4 = 15,5$$

On suppose que chaque forme en solution dans son domaine de prédominance est égale à une même concentration de tracé  $c_0$  (très important pour la forme du diagramme) :

$$c_0 = [\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

### 3.5.1.2 Domaines de prédominance

On recherche le pH de précipitation.

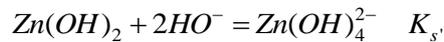
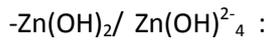


Tant qu'il n'y a pas de trace de précipité :  $[Zn^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Le précipité apparaît pour :  $K_s = [Zn^{2+}][HO^-]^2 = c_0 \frac{K_e^2}{h^2} \Rightarrow h^2 = c_0 \frac{K_e^2}{K_{s_2}} \Rightarrow pH = 6,5$

Alors la concentration en  $Zn^{2+}$  devient :  $[Zn^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 = 10^{12} h^2$

On recherche le pH de complexation.



La réaction de complexation correspondant à la constante  $\beta_4$  s'écrit :

$$Zn^{2+} + 4HO^- = Zn(OH)_4^{2-} \quad \beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][HO^-]^4}$$

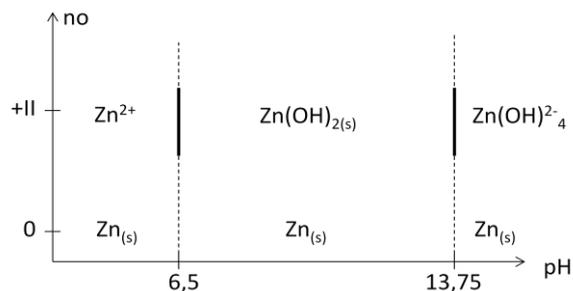
A la limite de disparition du précipité :  $[Zn(OH)_4^{2-}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Le précipité disparaît pour :  $K_{s'} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[HO^-]^2} = \frac{[Zn^{2+}][HO^-]^2[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][HO^-]^4} = K_s \beta_4 = c_0 \frac{h^2}{K_e^2}$

$$h^2 = \frac{K_s \beta_4 K_e^2}{c_0} \Rightarrow pH = 13,75$$

En présence du complexe, la concentration en  $Zn^{2+}$  est :  $[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{\beta_4 [HO^-]^4} = 10^{39,5} h^4$

On peut donc en déduire le diagramme primitif :  $no = f(pH)$



### 3.5.1.3 Mise en équation

- Etude du couple II/0

On a l'équation suivante :  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)} \quad E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$

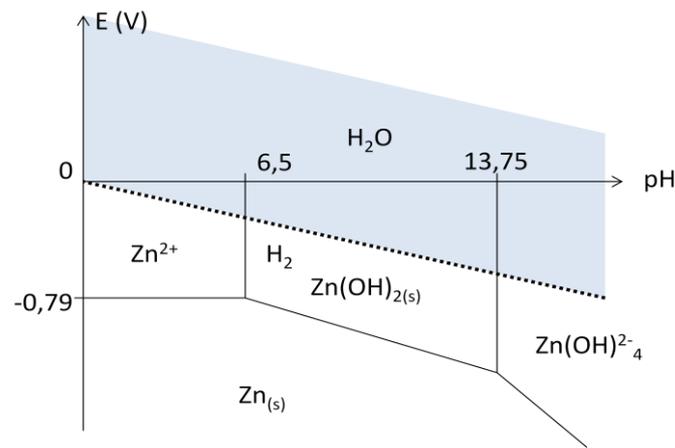
Si  $pH \leq 6,5$  :  $[Zn^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow E = -0,79V$

Si  $6,5 \leq pH \leq 13,75$  :  $[Zn^{2+}] = 10^{12} h^2 \Rightarrow E = -0,40 - 0,06pH$

Si  $pH \geq 13,75$  :  $[Zn^{2+}] = 10^{39,5} h^4 \Rightarrow E = 0,43 - 0,12pH$

On vérifie toujours la continuité du potentiel en  $\text{pH} = 6,5$  et  $13,75$  pour vérifier que l'on n'a fait aucune erreur de calcul.

### 3.5.1.4 Tracé et lecture du diagramme



Le zinc métallique se trouve à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau : le zinc est donc attaqué (corrosion).

En milieu acide, on obtient :  $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$

En milieu basique, on obtient :  $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{HO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}_{2(g)}$

En milieu neutre, la réaction est plus lente.

Le zinc sera aussi attaqué par les acides à anion oxydant type  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$ .

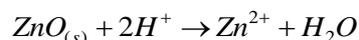
## 3.5.2 Hydrométallurgie du zinc

L'hydrométallurgie du zinc, contrairement à la pyrométallurgie, permet d'obtenir directement du métal à 99,99% sans raffinage.

La matière première est la calcine ( $\text{ZnO}$ ) obtenue après grillage de la blende ( $\text{ZnS}$ ) comme pour la pyrométallurgie.

### 3.5.2.1 Première lixiviation acide

C'est la première opération qui consiste à solubiliser la calcine sous forme d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Pour cela, on utilise de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ce qui donne la réaction acido-basique suivante :



La plupart des impuretés sont également solubilisées ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , ...). Environ 80% du zinc est solubilisé.

### 3.5.2.2 Deuxième lixiviation acide

On attaque à chaud ( $90^\circ\text{C}$ ) avec un acide plus concentré.

### 3.5.2.3 Lixiviation neutre : précipitation

Il faut maintenant éliminer les impuretés. En les supposant limitées aux éléments fer et cuivre, on peut superposer leur diagramme potentiel-pH (Annexe 3). On constate que le zinc est le plus électropositif des trois donc le plus réducteur.

On peut éliminer dans un premier temps les impuretés  $\text{Fe}^{2+}$ . Tout le fer est d'abord oxydé sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ . Puis, on traite la solution par de la calcine. Les ions fer sont précipités sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et éliminés par décantation.

### 3.5.2.4 Cémentation

Il reste toujours les impuretés cuivre et autres. La solution est traitée par de la poudre de zinc. Elle consiste à réduire un cation métallique par un métal selon la réaction :  $Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}$

### 3.5.2.5 Electrolyse

Après toutes ces étapes, il reste les ions  $Zn^{2+}$ ,  $H^+$ , et  $SO_4^{2-}$ . La dernière étape consiste en une réduction par électrolyse suivant :  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$

**A retenir et savoir faire :**

- Savoir construire le diagramme potentiel-pH de l'eau.
- Savoir construire le diagramme potentiel-pH du fer.
- Savoir utiliser les diagrammes potentiel-pH et les interpréter.
- Connaître le cas de l'hydrométallurgie du zinc