

2 Lecture de diagrammes E-pH

2.1 Diagramme du cuivre

On donne le tracé du diagramme E-pH du cuivre tracé pour une concentration de travail C_T en espèces solubles, à déterminer. Seules les espèces au degré II ont été placées.

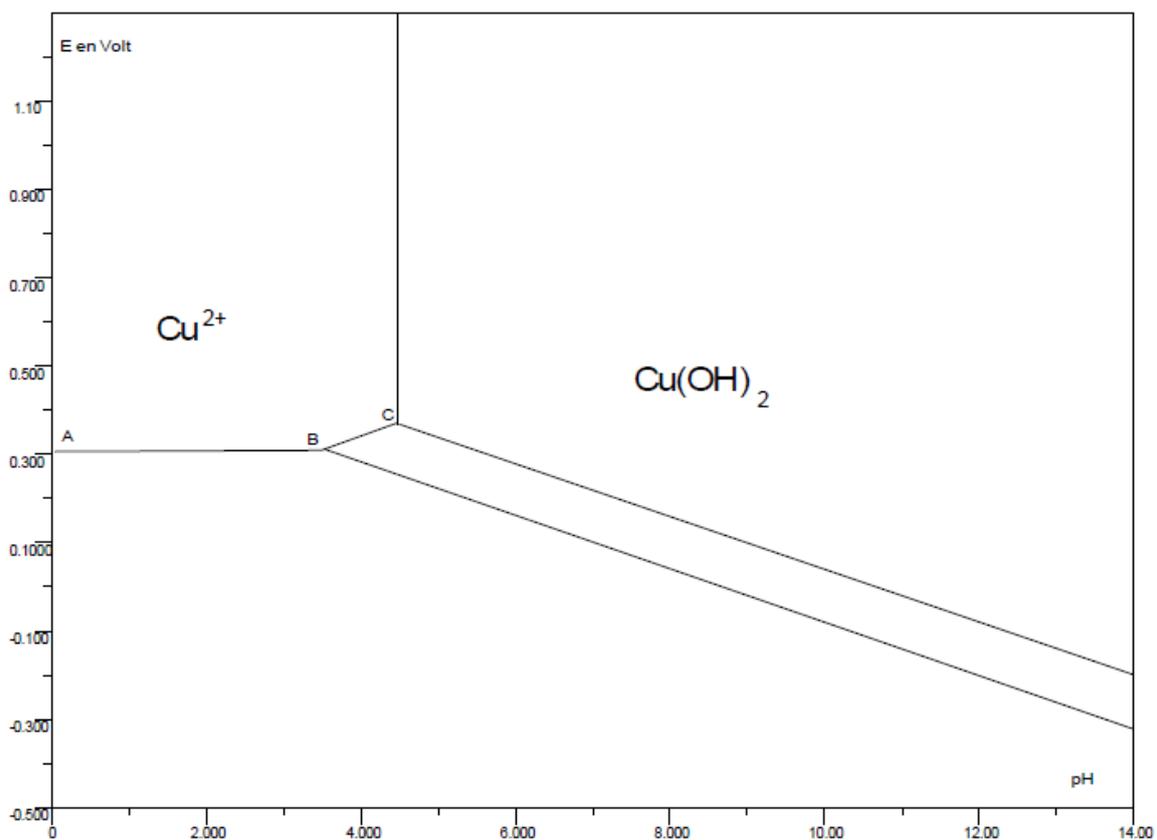
Les espèces Cu , $Cu(OH)_2$ et Cu_2O sont solides.

Données :

Produit de solubilité de $Cu(OH)_{2(s)}$: $pK_{s_1} = 20$

Questions :

- 1) A l'examen du diagramme E-pH, montrer que la concentration de travail C_T en espèces solubles est égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2) Placer les espèces Cu et Cu_2O sur le diagramme E-pH en justifiant votre réponse.
- 3) Placer sur le diagramme les deux droites correspondant aux couples de l'eau, les pressions partielles des gaz étant égales à 1 bar. En déduire les espèces du cuivre stables dans l'eau.
- 4) Retrouver avec l'aide du diagramme E-pH, le potentiel standard E_1^0 du couple Cu^{2+} / Cu .
- 5) Les deux espèces Cu^{2+} et Cu font partie aussi des couples Cu^{2+} / Cu^+ et Cu^+ / Cu de potentiels standard $E_2^0(Cu^{2+} / Cu^+) = 0,16V$ et $E_3^0(Cu^+ / Cu) = 0,52V$. Retrouver par le calcul le potentiel standard E_1^0 du couple Cu^{2+} / Cu .
- 6) Tracer sur le diagramme E-pH, les droites frontières pour le couple Cu^{2+} / Cu^+ et pour le couple Cu^+ / Cu pour une concentration en espèces solubles $C_T = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et placer les espèces Cu^{2+} , Cu^+ , et Cu .
- 7) L'ion Cu^+ est-il stable en solution aqueuse ? Justifier. Quel phénomène subit l'ion Cu^+ ?
Ecrire l'équation bilan de la réaction subie par l'ion Cu^+ et calculer sa constante K^0 .
- 8) Calculer la valeur maximale possible de la concentration en ions Cu^+ dans une solution à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} .
- 9) Calculer avec l'aide du diagramme, le produit de solubilité K'_{s_2} de Cu_2O défini comme la constante d'équilibre de la réaction : $\frac{1}{2}Cu_2O + \frac{1}{2}H_2O = Cu^+ + OH^-$.



Les coordonnées des points A, B et C sont données ci-dessous :

A : pH = 0,0 et E = 0,31 V

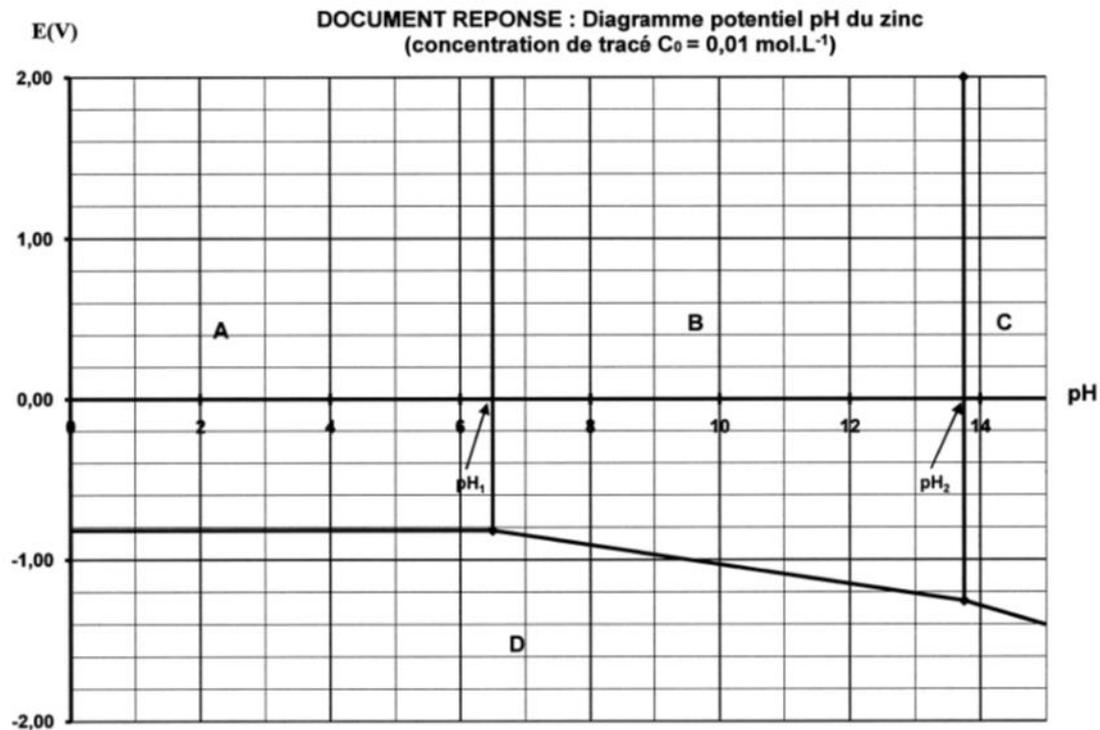
B : pH = 3,5 et E = 0,31 V

C : pH = 4,5 et E = 0,37 V

2.2 Application industrielle à l'hydrométallurgie du zinc

2.2.1 Diagramme potentiel-pH du zinc

On fournit ci-dessous le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc (concentration de tracé $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$).



Données :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $RT\ln(10)/F = 0,06$ à 25°C
- Conventions de frontière pour le diagramme potentiel-pH du document réponse :
 - convention (a) : à la frontière du domaine de stabilité d'un gaz, la pression partielle du gaz est prise égale à 1 bar.
 - convention (b) : à la frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé, soit ici $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Potentiels standard apparents (pour mémoire, l'équilibrage des demi équations d'oxydo-réduction en milieu aqueux est effectué grâce aux ions OH^-) : $E_1^{\text{or}}([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}_{(s)}) = -1,21 \text{ V}$
- Produit de solubilité : $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = K_s = 10^{-17}$
- Constante de formation globale : $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $K_{\text{eq}} = \beta_4 = 10^{15,5}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Questions :

1) Sur ce diagramme, le plan est séparé en quatre zones A, B, C et D. Attribuer chacune de ces zones à une des espèces suivantes : $\text{Zn}_{(s)}$, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Justifier.

- 2) A pH = 14, quelle est l'espèce dissoute majoritaire pour le zinc au degré d'oxydation II ?
- 3) Calculer la valeur de pH_1 , pH d'apparition de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_{2(s)}$).
- 4) Calcul de pH_2
- a) Ecrire la réaction de dissolution de $Zn(OH)_{2(s)}$ en milieu basique.
- b) Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de β_4 et K_s . Calculer la valeur de cette constante d'équilibre.
- c) Calculer la valeur de pH_2 , pH de disparition de l'hydroxyde de zinc.
- 5) On souhaite tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau. L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O$.
- a) Tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau superposé à celui du zinc.
- b) Indiquer les zones de prédominance des différentes espèces.
- 6) Conclure quant à la stabilité du zinc métallique dans l'eau.

2.2.2 Transformation du minerai de Zinc

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

2.2.2.1 Grillage de ZnS

Le sulfure de zinc constitue le premier maillon de la chaîne de production du zinc métallique. La première étape de l'obtention du zinc consiste à griller ZnS dans le dioxygène.

7) Sachant qu'il se forme de l'oxyde de zinc (II) (appelée calcine) et du dioxyde de soufre gazeux, écrire l'équation de la réaction, pour une mole de ZnS.

2.2.2.2 Lixiviation de l'oxyde de zinc

La lixiviation consiste ici à attaquer le minerai par une solution aqueuse acide ou alcaline.

L'oxyde de zinc préparé précédemment est impur. Il contient de nombreuses impuretés métalliques, dont FeO, Fe_2O_3 , CuO, MnO_2 , NiO, PbO_2 . Aussi soumet-on le mélange obtenu à deux lixiviations successives, la première étant acide (pH = 3), la seconde, « presque neutre » (pH = 6). On utilise des solutions aqueuses d'acide sulfurique plus ou moins concentrées.

8) A l'aide de diagramme $E = f(pH)$ fourni en annexe, montrer que la première lixiviation permet d'éliminer le fer (III) présent, en l'engageant dans un précipité dont on précisera la nature.

On réalise alors la seconde lixiviation. Le pH du milieu est modifié par ajout de calcine préparée antérieurement. C'est un oxyde « basique ».

9) Indiquer pourquoi l'ajout de calcine modifie le pH du milieu : écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

10) Pourquoi n'ajoute-t-on pas une base plus commune, comme la soude, directement dans le milieu ?

11) On introduit également, à ce niveau de la transformation, du dioxygène dans le milieu réactionnel.

Après avoir complété le diagramme $E = f(pH)$ fourni par le tracé des frontières des couples de l'eau, montrer l'intérêt de ces deux opérations. Préciser la nature du précipité dans lequel est engagé le fer, à l'issue de cette modification des conditions réactionnelle. Que deviennent le cuivre et le manganèse ?

Finalement, on obtient une solution aqueuse acide de sulfate de zinc, impure, car elle contient différents cations métalliques qui n'ont pu être éliminés par les opérations précédentes.

2.2.2.3 Cémentation de la solution sulfurique

La cémentation consiste à ajouter une fine poudre de zinc à la solution précédente.

12) Montrer qu'à l'issue de cette opération on obtient une solution aqueuse débarrassée de la plupart des cations autres que Zn^{2+} .

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 : $Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$

