

C 30**Diagrammes potentiel-pH****30.1 Compétences du chapitre**

Notions et contenus	Capacités exigibles
Lecture de diagrammes potentiel-pH.	<ul style="list-style-type: none">• Retrouver la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH.• Justifier la position d'une frontière verticale.• Repérer une dismutation et la justifier.• Prévoir les réactions chimiques possibles par superposition de plusieurs diagrammes.• <i>Citer un exemple d'application industrielle des diagrammes potentiel-pH.</i>

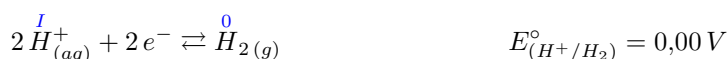
30.2 Diagramme potentiel-pH de l'eau

30.2.1 Construction du diagramme

L'eau peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Elle est stable dans un certain domaine. Pour représenter ce domaine, il faut partir des réactions d'oxydo-réduction et en déduire l'expression du potentiel associé :

- Pour le couple H^+/H_2 :



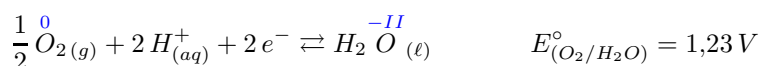
Le potentiel vaut :

$$\begin{aligned} E_{(H^+/H_2)} &= E_{(H^+/H_2)}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{(H^+)}}{a_{(H_2)}} \\ &= E_{(H^+/H_2)}^\circ + 0,03 \log \frac{[H^+]^2 p^\circ}{p_{(H_2)}} \end{aligned}$$

En se plaçant dans les conditions standard, c'est-à-dire $a_{(H_2)} = 1$ ou encore $p_{(H_2)} = p^\circ$, et en posant $pH = -\log [H^+]$, on obtient :

$$E_{(H^+/H_2)} = -0,06 \text{ pH}$$

- Pour le couple O_2/H_2O :



Le potentiel vaut :

$$\begin{aligned} E_{(O_2/H_2O)} &= E_{(O_2/H_2O)}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{(O_2)}^{1/2} a_{(H^+)}^2}{a_{(H_2O)}} \\ &= E_{(O_2/H_2O)}^\circ + 0,03 \log \frac{[H^+]^2 p_{(O_2)}^{1/2}}{(p^\circ)^{1/2}} \end{aligned}$$

En se plaçant dans les conditions standard, c'est-à-dire $a_{(O_2)} = 1$ ou encore $p_{(O_2)} = p^\circ$, et en posant encore $pH = -\log [H^+]$, on obtient :

$$E_{(O_2/H_2O)} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

30.2.2 Représentation

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est alors représenté ci-dessous :

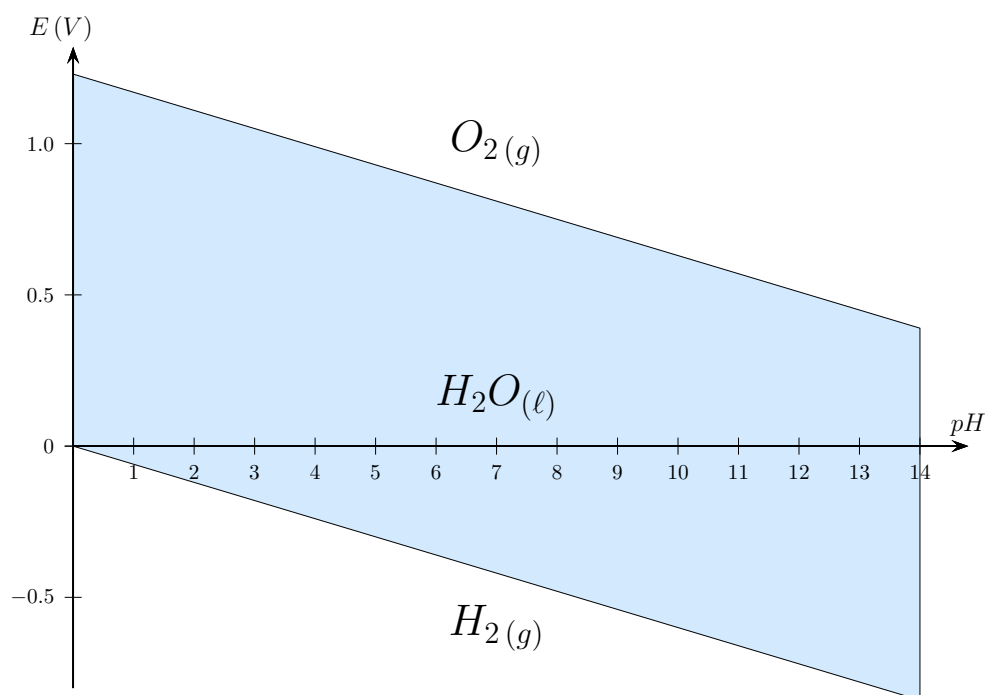


FIGURE 30.1 – Diagramme potentiel-pH de l'eau

30.3 Diagrammes de quelques métaux

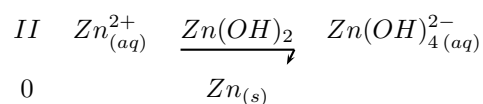
30.3.1 Diagramme potentiel-pH du zinc

30.3.1.1 Les frontières verticales

Les espèces considérées sont :

- le métal zinc $Zn_{(s)}$,
- l'ion zinc $Zn_{(aq)}^{2+}$,
- le précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_{2(s)}$ ou $\underline{Zn(OH)_2}$,
- l'ion zincate $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$.

En les classant par ordre de degré d'oxydation croissant de bas en haut et par nombre d'ions hydroxydes contenus de gauche à droite, on obtient :



Considérons une concentration totale c en zinc (II) égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$:

$$c = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

On donne $pK_s = 16,0$ pour le précipité d'hydroxyde de zinc.

⇒ **Activité 30.1**

Écrire la réaction de dissolution du précipité et calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde de zinc.

⇒ **Activité 30.2**

On donne $\log \beta = 15,5$ pour la réaction de formation de l'ion zincate à partir de l'ion Zn^{2+} .
Écrire la réaction correspondante ainsi que l'expression de la constante de réaction β .

Lorsque le pH augmente, la solution s'enrichit en ions hydroxydes OH^- .
Calculons le pH de redissolution du précipité d'hydroxyde de zinc.

Lorsque l'hydroxyde de zinc commence à se redissoudre, l'ion zinc est en quantité négligeable par rapport à l'ion zincate. Ainsi, on peut considérer que $[Zn(OH)_4^{2-}] = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Comme toutes les espèces Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et OH^- existent, cela signifie que la constante de précipitation K_s est vérifiée car l'équilibre correspondant existe et :

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2}$$

Ainsi, on peut écrire :

$$[OH^-]^4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{\beta [Zn^{2+}]} = \frac{c [OH^-]^2}{\beta K_s}$$

Soit :

$$[OH^-]^2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{10^{15,5} \times 10^{-16}} = 10^{-1,5}$$

Soit $pOH = -\log [OH^-] = 0,75$.

Avec $K_e = [H_3O^+][OH^-]$, on obtient $pK_e = pH + pOH$, soit : $pH = 13,25$.

On en déduit alors les domaines de prédominance :

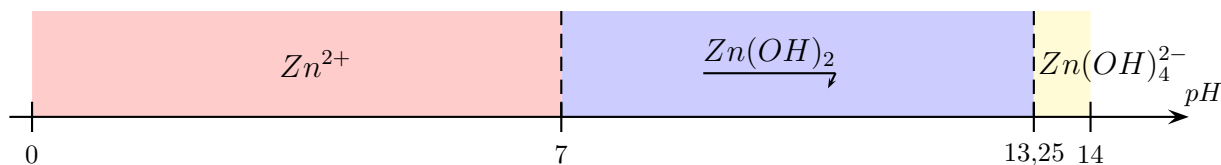


FIGURE 30.2 – Domaines de prédominance du zinc (II)

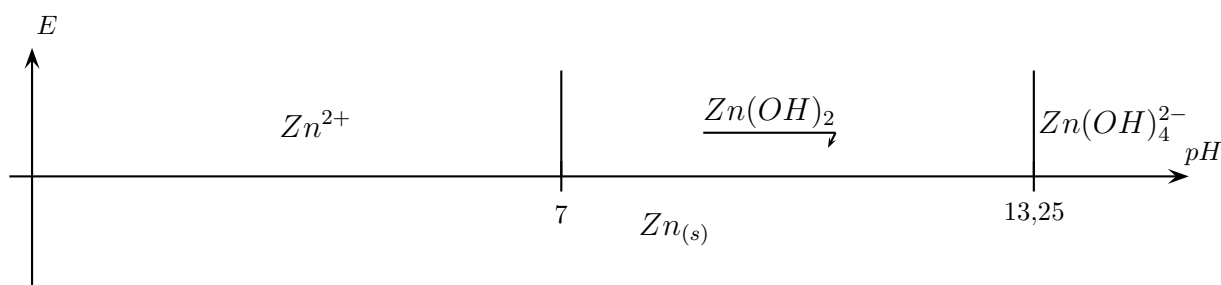


— Remarque importante —

Le domaine du précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ est en réalité un domaine d'existence.

30.3.1.2 Les autres frontières

On peut considérer le diagramme simplifié suivant :

FIGURE 30.3 – Diagramme $E - pH$ simplifié du zinc

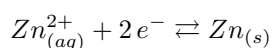
Les autres frontières s'obtiennent grâce aux expressions des potentiels.

Ainsi, le potentiel standard E° du couple $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ vaut $-0,76 V$.



Lorsqu'on cherche à établir les expressions des potentiels, il convient d'étudier en priorité les couples de degré d'oxydation les plus proches.

On étudie donc ici le couple $II/0$:



La formule de Nernst donne le potentiel :

$$E = E^\circ + 0,03 \log [Zn^{2+}]$$

Puisque le zinc (II) existe sous trois formes, il y a 3 cas à considérer :

- $pH \leq 7$: la solution est homogène et $[Zn^{2+}] = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Dans ce cas, le potentiel vaut :

$$E = -0,82 V$$

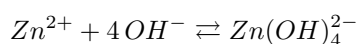
- $7 \leq pH \leq 13,25$: la solution est saturée puisque le précipité d'hydroxyde de zinc existe. Dans ce cas, la constante de précipitation K_s est vérifiée et, en posant $h = [H_3O^+]$:

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 = \frac{10^{-16}}{10^{-28}} h^2 = 10^{12} h^2$$

Le potentiel vaut alors :

$$E = E^\circ + 0,03 \log 10^{12} + 0,03 \log h^2 = -0,76 + 0,36 + 0,06 \log h = -0,40 - 0,06 pH$$

- $pH \geq 13,25$: on peut alors considérer que l'ion zincate est majoritaire, et donc de concentration c . Dans ce cas, on peut écrire la réaction suivante :



La concentration en ion zinc Zn^{2+} est alors donnée par :

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{\beta [OH^-]^4} = \frac{c}{\beta K_e^4} h^4 = \frac{10^{-2}}{10^{-40,5}} h^4 = 10^{38,5} h^4$$

Le potentiel vaut alors :

$$E = E^\circ + 0,03 \log 10^{38,5} + 0,03 \log h^4 = -0,76 + 1,155 + 0,12 \log h = 0,395 - 0,12 pH$$



— Remarque I —



Il vaut toujours vérifier la continuité. Ici :

- En $pH = 7$, $E = -0,40 - 0,06 \times 7 = -0,82 V$.
- En $pH = 13,25$, $E = -0,40 - 0,06 \times 13,25 = -1,195 V = 0,395 - 0,12 \times 13,25$.



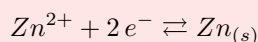
— Remarque 2 —

Il est possible de déterminer les pentes précédentes grâce à une autre méthode.

En effet, la formule de Nernst s'écrit :

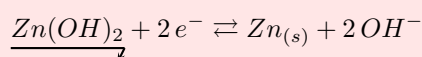
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{(Ox)}^\alpha}{a_{(Red)}^\beta}$$

- Pour $pH \leq 7$, l'espèce de degré d'oxydation (II) à considérer est Zn^{2+} et la demi-équation s'écrit :

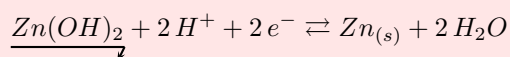


Dans cette demi-équation, il n'y a pas d'ion hydronium H_3O^+ : le pH n'intervient donc pas et le potentiel est constant, donc de pente nulle.

- Pour $7 \leq pH \leq 13,25$, c'est le précipité d'hydroxyde de zinc qui intervient. La demi-équation correspondante s'écrit en réalité :



Ou avec des ions H^+ :

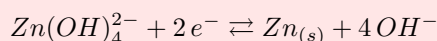


Les activités de l'eau et des solides étant égales à 1, le potentiel peut alors s'écrire :

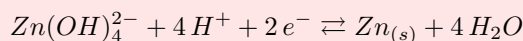
$$E = E^\circ_{(\underline{Zn(OH)_2}/Zn_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$$

Soit $E = E'^\circ - 0,06 pH$.

- Pour $pH \geq 13,25$, c'est l'ion complexe qui intervient. La demi-équation correspondante s'écrit en réalité :



Ou avec des ions H^+ :



Les activités de l'eau et des solides étant égales à 1, le potentiel peut alors s'écrire :

$$E = E^\circ_{(Zn(OH)_4^{2-}/Zn_{(s)})} + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^4 [Zn(OH)_4^{2-}]$$

Soit $E = E''^\circ + 0,03 \log c - 0,12 pH$.

Les valeurs de E'° et de E''° peuvent être déterminées par continuité en $pH = 7$ et $pH = 13,25$.

L'avantage de cette méthode, c'est son efficacité. Son inconvénient, c'est qu'elle ne permet pas de vérifier la continuité aux frontières verticales ; pire, en cas d'erreur, celle-ci est reportée dans les calculs suivants.

30.3.1.3 Diagramme

Le diagramme est tracé pour une concentration en zinc égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et le diagramme de l'eau y est superposé (en bleu clair).

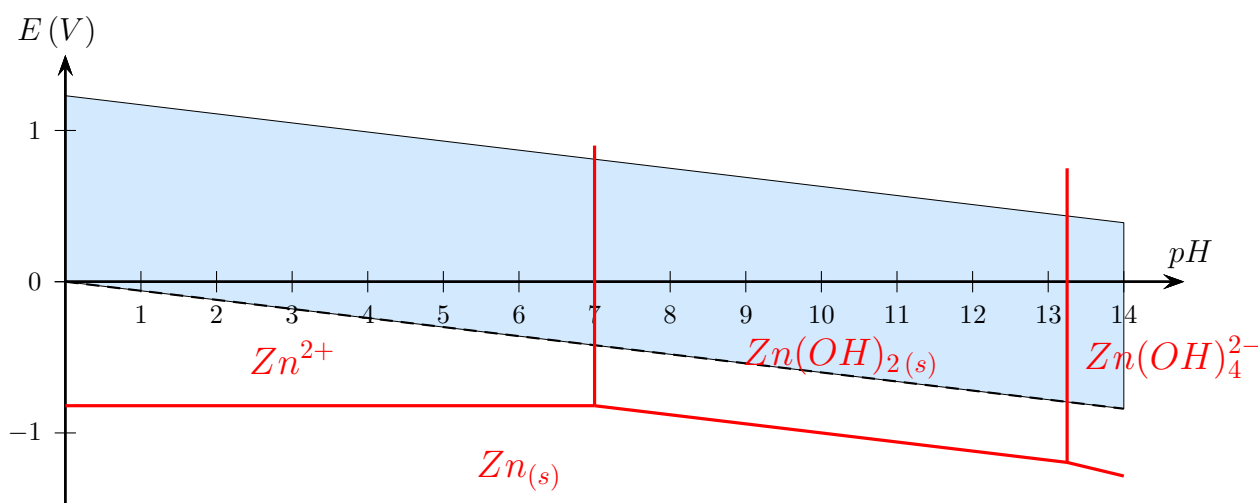
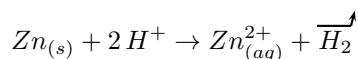


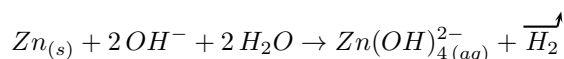
FIGURE 30.4 – Diagramme potentiel-pH du zinc

30.3.1.4 Conséquences

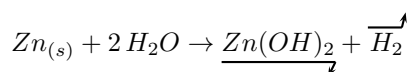
- Chaque espèce possède un domaine qui lui est propre. Les droites ne se croisent pas et les degrés d'oxydation sont croissants de bas en haut. Les domaines de stabilité sont donc parfaitement définis pour les composés du zinc.
- Pour ce qui est de la stabilité dans l'eau :
 - en milieu acide, le zinc solide et l'eau possèdent des domaines disjoints. Cela signifie qu'ils ne peuvent coexister et donc qu'ils réagissent ensemble. La réaction peut s'écrire, par combinaison des deux demi-équations des couples Zn^{2+}/Zn et H^+/H_2 :



- en milieu basique, la réaction qui a lieu est :



- en milieu neutre, on forme :



mais les domaines étant très proches, la réaction est plus lente.

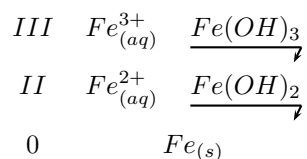
30.3.2 Diagramme potentiel - pH du fer

30.3.2.1 Les frontières verticales

Les espèces à considérer sont :

- le métal fer $Fe_{(s)}$,
- l'ion fer (II) $Fe_{(aq)}^{2+}$ appelé aussi ion ferreux,
- l'ion fer (III) $Fe_{(aq)}^{3+}$ appelé également ion ferrique,
- le précipité d'hydroxyde de fer (II) (ou hydroxyde ferreux) $Fe(OH)_{2(s)}$ ou $\underline{Fe(OH)_2}$,
- le précipité d'hydroxyde de fer (III) (ou hydroxyde ferrique) $Fe(OH)_{3(s)}$ ou $\underline{Fe(OH)_3}$,

En les classant par ordre de degré d'oxydation croissant de bas en haut et par nombre d'ions hydroxydes contenus de gauche à droite, on obtient :



Considérons une concentration totale c en fer (II) et en fer (III) égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$c = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$$

On donne $pK_{s1} = 15,0$ pour le précipité d'hydroxyde de fer (II) et $pK_{s2} = 38,0$ pour le précipité d'hydroxyde de fer (III).

⇒ **Activité 30.3**

1. Écrire la réaction de dissolution du précipité d'hydroxyde de fer (II).
2. Calculer le pH de précipitation de ce précipité.
3. En déduire les expressions de $[Fe^{2+}]$ en fonction de $h = [H_3O^+]$.

⇒ **Activité 30.4**

1. Écrire la réaction de dissolution du précipité d'hydroxyde de fer (III).
2. Calculer le pH de précipitation de ce précipité.
3. En déduire les expressions de $[Fe^{3+}]$ en fonction de $h = [H_3O^+]$.





Lorsque le pH augmente, la solution s'enrichit en ions hydroxydes OH^- .
On en déduit alors les domaines de prédominance :

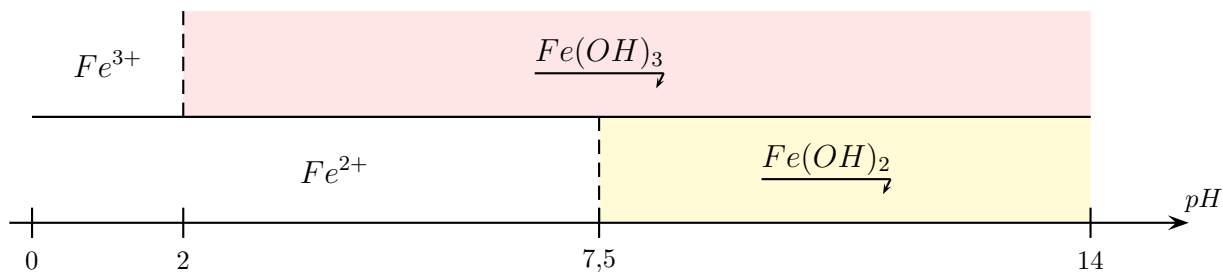


FIGURE 30.5 – Domaines de prédominance du fer



— Remarque importante —

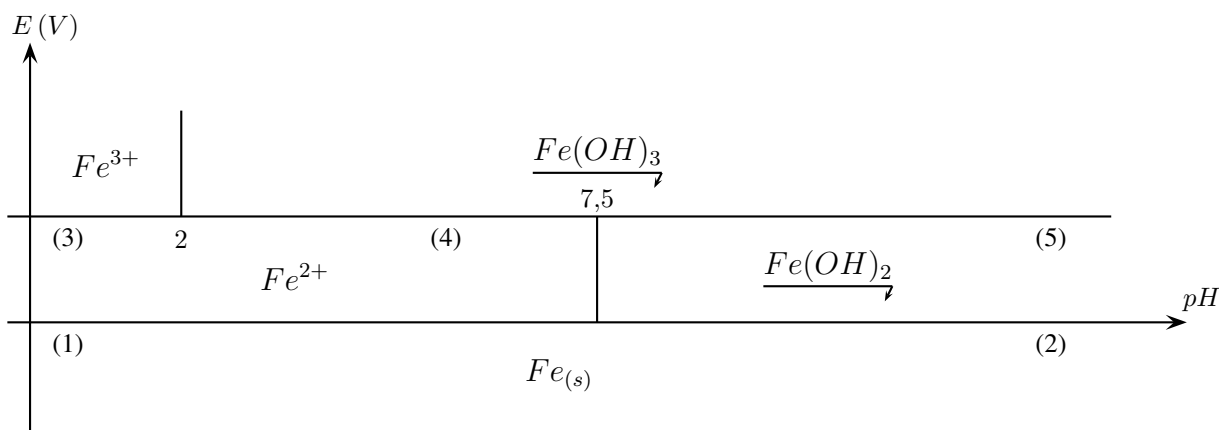
Les domaines des précipités d'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$ et d'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$ sont en réalité des domaines d'existence.

30.3.2.2 Les autres frontières

Les autres frontières s'obtiennent grâce aux expressions des potentiels.

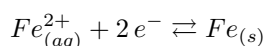
Ainsi, le potentiel standard E_1° du couple $Fe^{2+}/Fe(s)$ vaut $-0,44 V$ et le potentiel standard E_2° du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} vaut $0,77 V$.

On peut considérer le diagramme simplifié suivant :

FIGURE 30.6 – Diagramme $E - pH$ simplifié du fer

On voit qu'il y a 5 frontières à déterminer.

On étudie dans un premier temps le couple $II/0$:



La formule de Nernst donne le potentiel :

$$E = E_1^\circ + 0,03 \log [Fe^{2+}]$$

- $pH \leq 7,5$: la solution est homogène et $[Fe^{2+}] = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce cas, le potentiel vaut :

$$(1)E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log 10^{-2} = -0,50 \text{ V}$$

- $pH \geq 7,5$: la solution est saturée puisque le précipité d'hydroxyde de fer (II) existe. Dans ce cas, la constante de précipitation K_{s_1} est vérifiée et :

$$[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2$$

Le potentiel vaut alors :

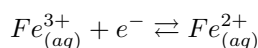
$$(2)E'_1 = E_1^\circ + 0,03 \log 10^{13} + 0,03 \log h^2 = -0,44 + 0,39 + 0,06 \log h = -0,05 - 0,06 pH$$



— Remarque —

En $pH = 7,5$, $E'_1 = -0,05 - 0,06 \times 7,5 = -0,50 \text{ V} = E_1$: la continuité est vérifiée en $pH = 7,5$.

Dans un deuxième temps, on étudie le couple III/II :



La formule de Nernst donne le potentiel :

$$E = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

- $pH \leq 2$: la solution est homogène et $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce cas, le potentiel vaut :

$$(3)E_2 = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

- $2 \leq pH \leq 7,5$: la solution est saturée puisque le précipité d'hydroxyde de fer (III) existe. Dans ce cas, $[Fe^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et comme la constante de précipitation K_{s_2} est vérifiée, on a :

$$[Fe^{3+}] = 10^4 h^3$$

Le potentiel vaut alors :

$$(4)E'_2 = E_2^\circ + 0,06 \log 10^6 + 0,06 \log h^3 = 0,77 + 0,36 + 0,06 \log h^3 = 1,13 - 0,18 pH$$

- $pH \geq 7,5$: les deux précipités existent. Dans ce cas, $[Fe^{2+}] = 10^{13} h^2$ et $[Fe^{3+}] = 10^4 h^3$.
Le potentiel vaut alors :

$$(5)E_2'' = E_2^{\circ} + 0,06 \log 10^{-9} + 0,06 \log h = 0,77 - 0,54 + 0,06 \log h = 0,23 - 0,06 pH$$



— Remarque —

- En $pH = 2$, $E_2' = 1,13 - 0,18 \times 2 = 0,77 V = E_2$.
- En $pH = 7,5$, $E_2' = 1,13 - 0,18 \times 7,5 = -0,22 V = 0,23 - 0,06 \times 7,5 = E_2''$.

La continuité est vérifiée en $pH = 2$ et en $pH = 7,5$.

30.3.2.3 Diagramme

Le diagramme est ici tracé pour une concentration en fer égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et le diagramme de l'eau y est superposé (en bleu clair).

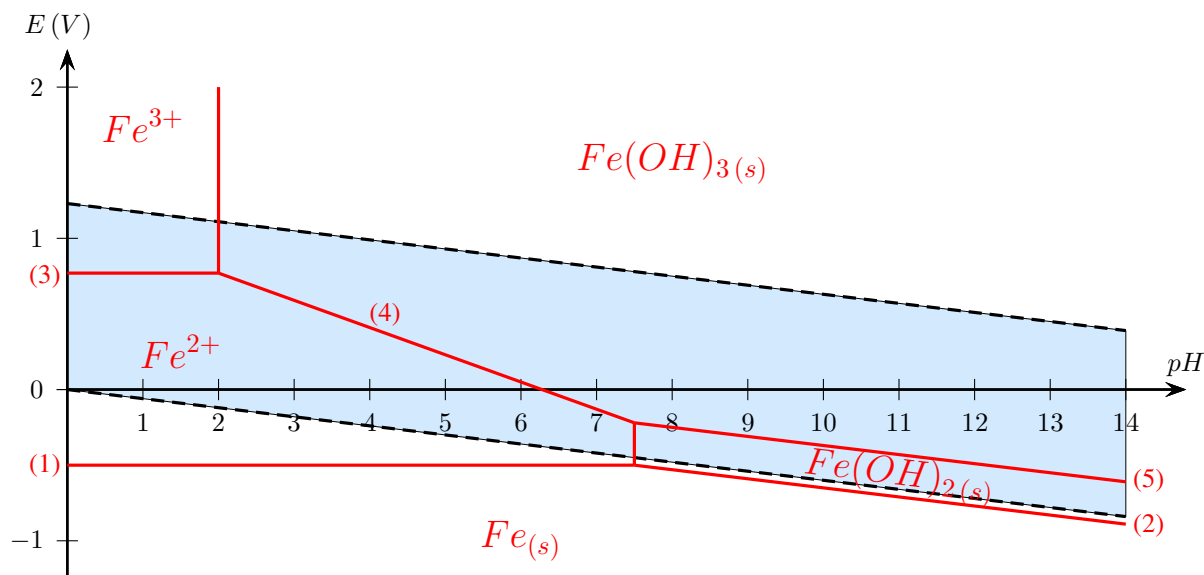


FIGURE 30.7 – Diagramme potentiel-pH du fer

⇒ Activité 30.5

Déterminer par une autre méthode et de façon rapide la pente des droites.

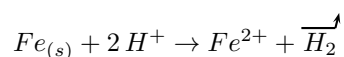
30.3.2.4 Conséquences

- Chaque espèce possède un domaine qui lui est propre. Les droites ne se croisent pas et les degrés d'oxydation sont croissants de bas en haut.
Les domaines de stabilité sont donc parfaitement définis pour les composés du fer.
Le fer au degré (*II*) possède des domaines parfaitement définis et il n'y a donc pas de dismutation du fer (*II*).
Si on met en présence du fer solide $Fe_{(s)}$ et du fer (*III*), par exemple en milieu acide, ils ont des domaines disjoints et ne peuvent donc pas coexister. Cela signifie donc qu'ils réagissent ensemble.



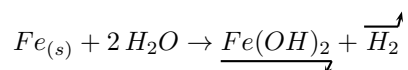
— Rappel —

- Pour ce qui est de la stabilité dans l'eau :
 - Dans l'eau désaérée ou désoxygénée (donc en l'absence de dioxygène O_2), seul le fer solide $Fe_{(s)}$ ne possède pas de domaine commun avec l'eau. Cela signifie qu'il réagit avec l'eau. Par exemple en milieu acide, la réaction s'écrira :



Cette réaction traduit la corrosion du fer.

En milieu basique, les potentiels sont voisins et bien que la cinétique des réactions de corrosion soit hors programme, on peut en déduire que la réaction sera plus lente. Elle s'écrit :



Le fer (*II*) et le fer (*III*) possèdent tous les deux des domaines communs avec l'eau. Cela signifie qu'ils sont stables dans l'eau (il n'y a pas de réaction avec l'eau car ils coexistent avec celle-ci).

- Dans l'eau aérée (donc en présence de dioxygène O_2), seul le fer (*III*) possède un domaine commun avec le dioxygène O_2 . Cela signifie que le fer solide $Fe_{(s)}$ et le fer au degré (*II*) sont oxydés par le dioxygène dissous dans l'eau. Cela explique qu'au contact de l'air humide, seul le degré d'oxydation (*III*) du fer soit stable. C'est pourquoi les métaux ferreux rouillent (la formule de la rouille est : $Fe_2O_3, 3 H_2O$).

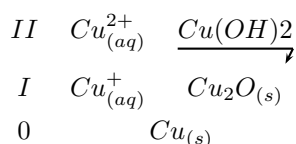
30.3.3 Diagramme potentiel - pH du cuivre

30.3.3.1 Les frontières verticales

Les espèces à considérer sont :

- le métal cuivre $Cu_{(s)}$,
- l'ion cuivreux $Cu_{(aq)}^+$,
- l'ion cuivrique $Cu_{(aq)}^{2+}$,
- l'oxyde cuivreux $Cu_2O_{(s)}$,
- le précipité d'hydroxyde de cuivre (*II*) $Cu(OH)_{2(s)}$ ou $\underline{Cu(OH)_2}$.

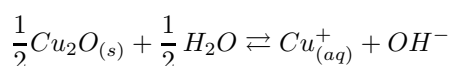
En les classant par ordre de degré d'oxydation croissant de bas en haut et par nombre d'ions hydroxydes contenus de gauche à droite, on obtient :



Considérons une concentration totale c en cuivre (*I*) et en cuivre (*II*) égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$:

$$c = [Cu^+] = [Cu^{2+}]$$

On donne $pK_{s1} = 15,0$ pour la réaction suivante :



et $pK_{s2} = 20$ pour le précipité d'hydroxyde de cuivre (*II*).

On fournit également les potentiels standards suivants :

$$E_1^\circ = 0,52 \text{ V pour le couple } Cu^+/Cu_{(s)},$$

$$E_2^\circ = 0,16 \text{ V pour le couple } Cu^{2+}/Cu^+.$$

⇒ **Activité 30.6**

Déterminer le pH de précipitation de $Cu_2O_{(s)}$.

⇒ **Activité 30.7**

Déterminer le pH de précipitation de $Cu(OH)_2$.



⇒ **Activité 30.8**

En déduire le diagramme potentiel-pH simplifié du cuivre.



⇒ **Activité 30.9**

Exprimer les concentrations des ions $Cu_{(aq)}^+$ et $Cu_{(aq)}^{2+}$ $\forall pH$.



30.3.3.2 Les autres frontières

⇒ **Activité 30.10**

En déduire les expressions du potentiel, donc des équations des droites (1), (1'), (2), (2') et (2'').



30.3.3.3 Premier diagramme

Le diagramme potentiel-pH devrait alors avoir l'allure suivante :

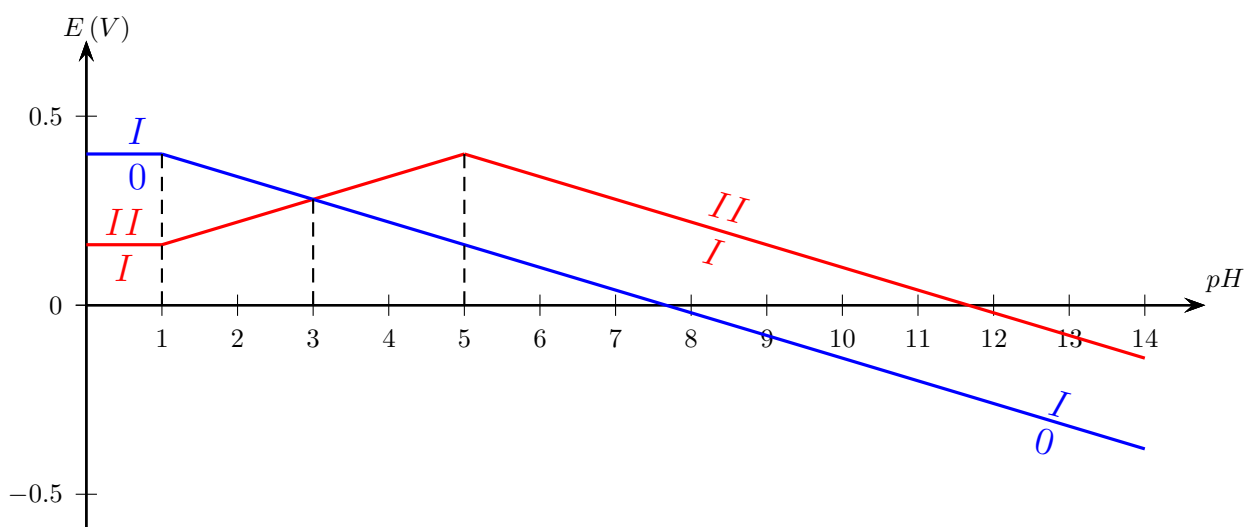


FIGURE 30.8 – Premier diagramme potentiel-pH du cuivre

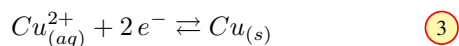
On remarque que pour $pH \leq 3,0$, $Cu(I)$ possède deux domaines disjoints.

Ceci est impossible et cela signifie qu'il y a dismutation : le cuivre (I) n'existe donc pas.

Il faut dans ce cas considérer le couple II/O .

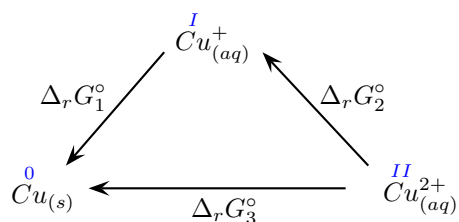
Calculons tout d'abord le potentiel standard du couple $Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$.

La demi-équation à considérer est :



Calculons tout d'abord le potentiel standard de ce couple :

$$\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ \quad \text{pour une réaction de réduction.}$$



On en déduit :

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$$

Soit :

$$E_3^\circ = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = \frac{0,52 + 0,16}{2} = 0,34 \text{ V}$$

Le potentiel de ce couple s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E &= E_3^\circ + 0,03 \log [Cu^{2+}] \\ &= 0,34 + 0,03 \log c \\ &= 0,34 + 0,03 \log 10^{-2} \\ &= 0,28 \text{ V} \end{aligned}$$

30.3.3.4 Diagramme final

Le diagramme a été tracé avec une concentration en cuivre égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et le diagramme de l'eau y est superposé (en bleu clair).

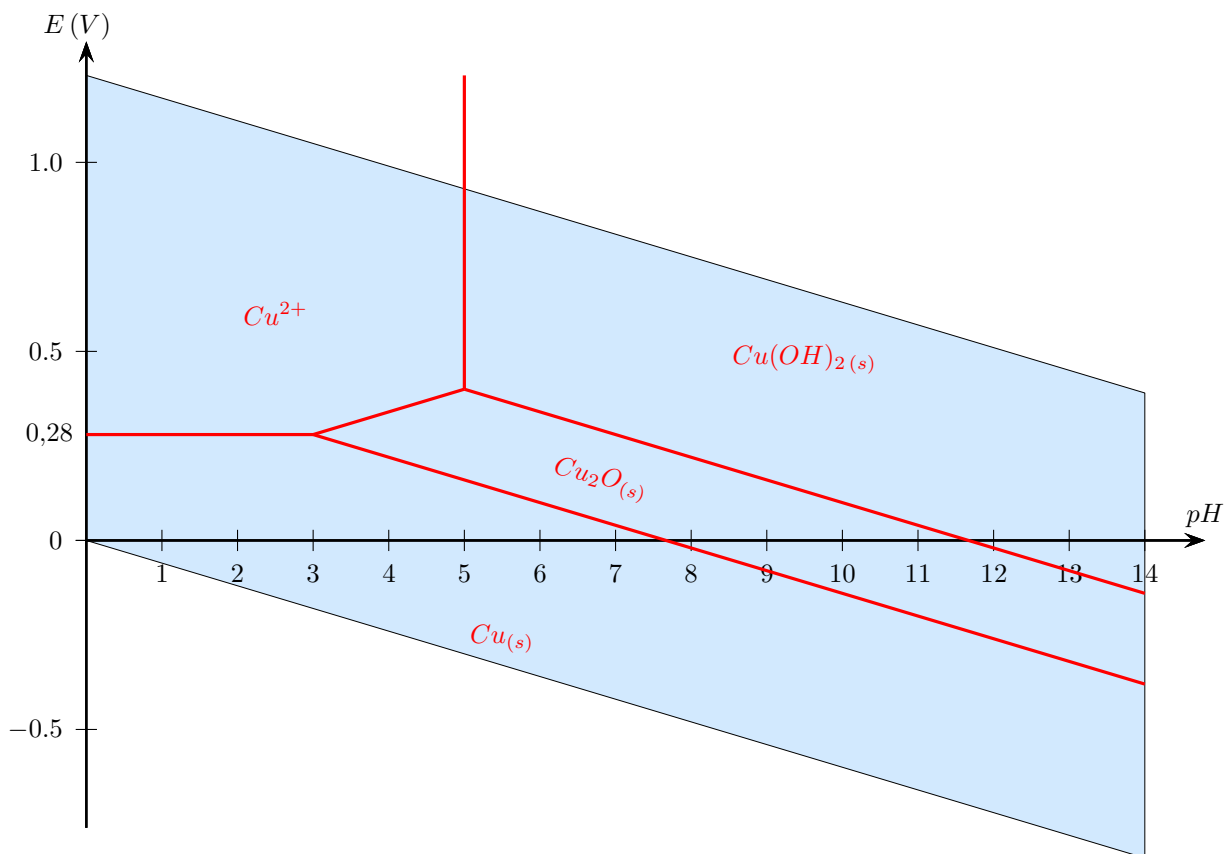


FIGURE 30.9 – Diagramme potentiel-pH du cuivre

30.3.3.5 Conséquences



30.4 Une application industrielle : l'hydrométallurgie du zinc

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la blende, minéral constitué essentiellement de sulfure de zinc solide $ZnS_{(s)}$. Pour récupérer le métal zinc $Zn_{(s)}$, dont la principale utilisation est l'élaboration de l'acier zingué, la blende subit des transformations physico-chimiques. La blende est transformée en calcine (constituée principalement de $ZnO_{(s)}$) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est alors traitée par hydrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

L'hydrométallurgie du zinc permet d'obtenir directement du métal pur à 99,995 %. Ce procédé industriel assure environ 80 % de la production mondiale de zinc.

L'opération de grillage permet de transformer $ZnS_{(s)}$ en $ZnO_{(s)}$.

30.4.1 Lixivation

30.4.1.1 Lixivation acide

La lixivation consiste à transformer l'oxyde de zinc $ZnO_{(s)}$ en ion zinc $Zn_{(aq)}^{2+}$. Pour cela, on utilise de l'acide sulfurique H_2SO_4 lors d'une réaction acido-basique.

⇒ **Activité 30.11**

Écrire la réaction de dissolution.

Les impuretés sont alors pour la plupart solubilisées (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , ...). Environ 80 % de la calcine $ZnO_{(s)}$ est alors solubilisée.

30.4.1.2 Deuxième lixivation acide

On effectue ensuite une attaque à chaud (90 °C) avec de l'acide plus concentré.

30.4.2 Purification de la solution

30.4.2.1 Nécessité de la purification

La solution contient alors des ions Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ... Pour simplifier, considérons comme impuretés uniquement les ions Fe^{3+} et Cu^{2+} . Superposons alors les 3 diagrammes précédents :

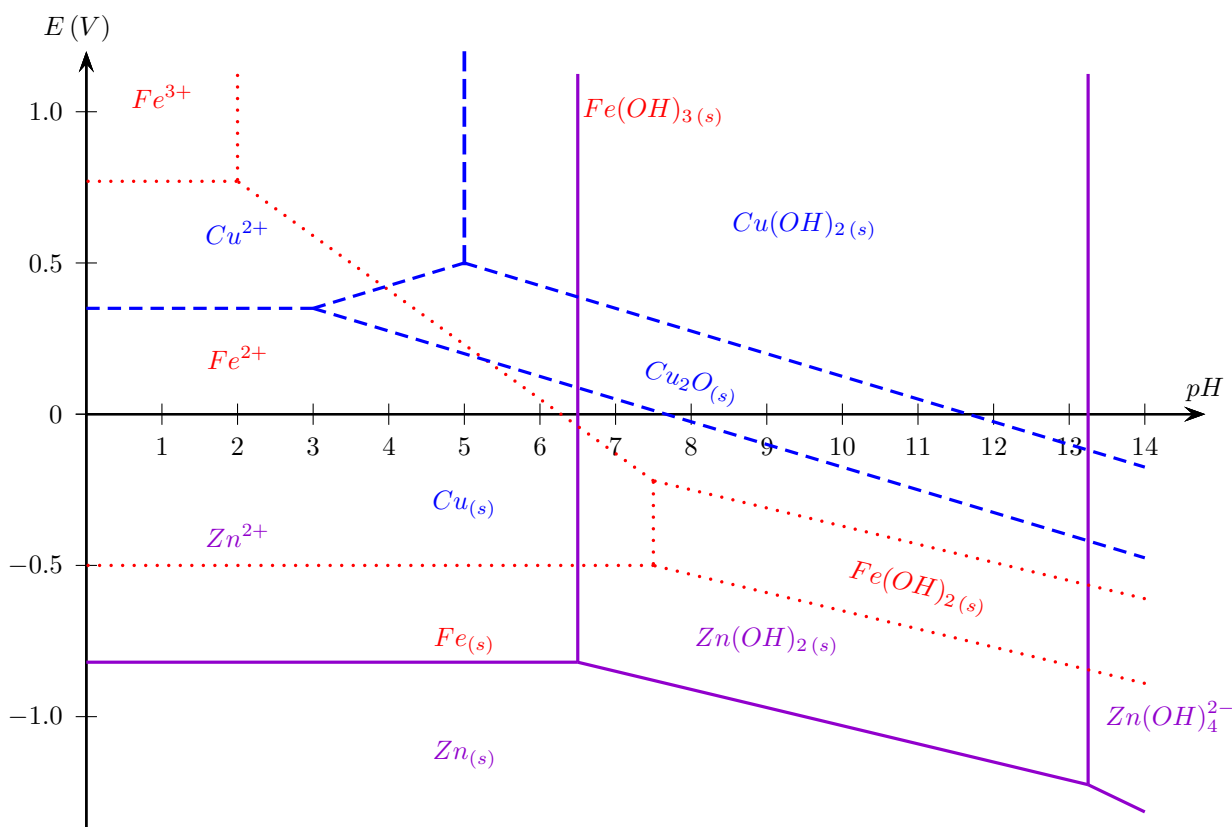


FIGURE 30.10 – Diagramme potentiel-pH du fer, du zinc et du cuivre



— Remarque —

Pour effectuer une étude quantitative, il faudrait utiliser les bonnes concentrations, notamment en tenant compte du fait que les impuretés sont en beaucoup plus faible quantité que les ions Zn^{2+} .

En observant la superposition des 3 diagrammes précédents, on constate que quelque soit le pH , le zinc est l'espèce la plus réductrice (on parle aussi de caractère électropositif) : le domaine du zinc métal est en-dessous de ceux du fer métal et du cuivre métal.

Cela signifie donc qu'il n'est pas possible de préparer du zinc par réduction de Zn^{2+} en présence de ces impuretés, sinon, il y aurait également réduction des impuretés. En effet, une réaction d'oxydo-réduction est d'autant plus quantitative que les potentiels de l'oxydant et du réducteur sont éloignés.

Il faut donc éliminer préalablement tous les cations métalliques dont le potentiel standard est supérieur à $-0,76 V$.

30.4.2.2 Lixivation neutre

On remet alors de la calcine $ZnO_{(s)}$ basique dont le pH est voisin de 4,5 – 5, ce qui amène Fe^{3+} à précipiter sous forme de $Fe(OH)_3$ que l'on élimine par décantation.

30.4.2.3 Cémentation

Il reste alors des ions Cu^{2+} (ainsi que Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , ...). On traite alors la solution par du zinc métallique $Zn_{(s)}$ qui est capable de réduire tous ces ions à l'état métallique. On obtient alors $Cu_{(s)}$, $Cd_{(s)}$, $Ni_{(s)}$, $Mn_{(s)}$, $Co_{(s)}$, ainsi qu'une solution contenant les ions Zn^{2+} , H^+ et SO_4^{2-} .

Il restera ensuite à transformer les ions Zn^{2+} par voie électrochimique, donc par électrolyse.



— Remarque —

Pour préparer du zinc métallique, il faut donc déjà disposer de zinc. Celui-ci peut être obtenu par pyrometallurgie (réaction de la calcine avec le carbone $C_{(s)}$ ou le monoxyde de carbone $CO_{(g)}$).